ENCYCLOPÉDIE
CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz
H. **BECQUEREL**, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. direct. de la maison Christophle; **M. BOURGEOIS**, préparat. du cours de chimie organ. au Muséum
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, répét. à l'Ec. polytech
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE (J.)**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE, profess. à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, direct. des forges de Terre-Noire; **FUCHS**, ingénieur en chef des mines
DE FORCRAND, docteur ès sciences; **GAUDIN**, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. GRUNER, inspecteur général des mines, **GUNTZ**, docteur ès sciences
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur ès sciences
JOLY, maître de conférences à la Sorbonne; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
JUNGFLEISCH, prof. à l'École de pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIE, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profess. à l'École des mines
MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide naturaliste au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées
ODENT. anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfect. de police
PABST, chim. princ. du Laboratoire municipal; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLŒSING**, prof. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie; **VINCENT**, professeur à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc.

TOME III. — MÉTAUX

2e CAHIER

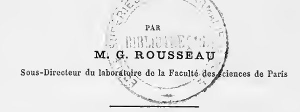
Sodium, ~~Rubidium et Cæsium~~

Par MM. ROUSSEAU ~~et DE FORCRAND~~

PARIS
Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES
49, Quai des Augustins, 49

1888

SODIUM



PAR

M. G. ROUSSEAU

Sous-Directeur du laboratoire de la Faculté des Sciences de Paris

---

HISTORIQUE.

C'est Davy qui isola pour la première fois le sodium, en 1807, au cours de ses mémorables expériences sur l'électrolyse des bases alcalines. Plus tard, Gay-Lussac et Thénard réussirent à le préparer par la décomposition de la soude caustique par le fer au rouge blanc. Enfin, Sainte-Claire Deville, à la suite de longues recherches, est parvenu à rendre industrielle la fabrication du métal. Son procédé, analogue à celui que Curaudau et Brunner ont appliqué à l'extraction du potassium, consiste à faire réagir, au rouge vif, le carbonate de soude sur un mélange de houille et de craie. Depuis la découverte de cette méthode, le prix du métal s'est considérablement abaissé, et on a pu l'employer pour l'extraction industrielle de l'aluminium et du magnésium.

ÉTAT NATUREL.

Les composés du sodium sont très répandus dans la nature. Citons en première ligne le chlorure de sodium qui existe en dissolution dans l'eau de la mer, et à l'état solide sous forme de bancs de sel gemme d'une épaisseur considérable. Puis, viennent, par ordre d'importance : l'azotate de soude, dont les gisements se rencontrent surtout au Chili et au Pérou ; le carbonate, qui sous le nom de *natron*, *trona* ou *urao*, se dépose spontanément par l'évaporation des eaux de certains lacs d'Égypte, de Perse, du Thibet, de l'Inde et du Fezzan ; le sulfate qu'on trouve à l'état anhydre (*thénardite*) et en dissolution dans un grand nombre d'eaux minérales et dans les eaux de la mer ; le borate qu'on rencontre dans un grand nombre de lacs et d'eaux salines ; enfin, le fluorure associé au fluorure d'aluminium qui forme les amas de *cryolithe* du Groenland.

On a décrit en outre une foule d'espèces minérales moins importantes. Telles sont : la *gaylussite* (carbonate double de soude et de chaux), la *boronatrocalcite* et la *cryptomorphite* (borates doubles de soude et de chaux), la *glaubé*

rite (sulfate double de soude et de chaux), la *blœdite* et la *loeweite* (sulfates doubles de soude et de magnésie), le phosphate ammoniaco-sodique, etc.

La soude existe encore dans certains feldspaths tels que l'*albite*, l'*oligoclase*, ainsi que dans un grand nombre de silicates : la *sodalite*, la *néphéline*, la *natrolithe*, l'*analcime*, le *lapis-lazuli*, l'*haüyne*. On en trouve de petites quantités dans la plupart des roches. Kuhlmann en a signalé la présence dans tous les calcaires, dans la dolomie, le talc, l'amiante, l'émeraude, l'hématite, etc. Stas l'a rencontré dans tous les marbres.

L'analyse spectrale a montré la diffusion du sodium dans l'air atmosphérique ; Kirchoff et Bunsen ont vu presque toujours apparaître les raies caractéristiques du métal dont les composés imprègnent les poussières charriées par l'atmosphère.

Les cendres de la plupart des plantes cultivées, riches en potasse, sont exemptes de soude. Alors même qu'elles végètent dans des terrains salés, à proximité de la mer, leur cendre ne renferme pas de soude. M. Péligot a démontré que le sel marin qu'on y a trouvé provient non du terrain, mais de l'air ambiant ; il se fixe à la surface de la plante, par suite d'un transport purement mécanique. On doit encore à ce savant une intéressante série d'expériences dans lesquelles des légumineuses étaient arrosées, pendant tout le temps nécessaire à leur développement, avec de l'eau tenant en dissolution du sel marin ou de l'azotate de soude ; les plantes étaient incinérées après la récolte ; l'analyse de ces cendres montra qu'aucune d'elles ne renferme de la soude.

M. Péligot n'a pas trouvé de soude dans les cendres du blé, de l'avoine, de la pomme de terre, des bois de chêne et de charme, des feuilles de tabac, de mûrier, de pivoine, de ricin, dans la pariétaire, ni dans les feuilles et les racines du panais. Toutes ces plantes manifestent une sorte de puissance élective qui leur permet d'assimiler la potasse du sol à l'exclusion de la soude.

Il n'en est plus de même pour un certain nombre de plantes marines ou de végétaux qui croissent sur les bords de la mer. Ces plantes appartiennent presque toutes, comme le fait observer M. Péligot, à la famille des *Atriplicées* ou des *Clinopodées*. Aussi, les salins de la betterave, qui fait partie de ce groupe, sont-ils riches en sel de soude.

Les fucus, bien qu'ils vivent au sein de l'eau de mer, dans un milieu très riche en soude, très pauvre en potasse, fournissent des cendres qui renferment plus de potasse que de soude, preuve manifeste de la préférence que les plantes accordent à la potasse. Il est même vraisemblable que la soude des cendres de varechs n'est pas localisée dans les organes mêmes de ces plantes, mais qu'elle provient de l'eau salée absorbée mécaniquement, et emmagasinée dans les canaux séreux de leurs tissus. L'observation suivante de Forchammer montre bien que ces végétaux n'absorbent pas indifféremment les sels contenus en dissolution dans l'eau de mer et que leur choix se porte surtout sur la potasse : le résidu de l'évaporation de l'eau de mer contient environ 5,3 de potasse contre 100 de soude, tandis que, dans les cendres de fucus, ces sels sont dans la proportion de 14,3 à 100.

PROPRIÉTÉS.

Propriétés physiques. — Le sodium est d'un blanc d'argent et il présente l'éclat métallique sur les surfaces fraîchement coupées, mais il se ternit rapidement à l'air. La coupure fraîche possède une structure cristalline (Böttger); elle offre une phosphorescence verte qui, à l'air, disparaît en quelques minutes, et reparaît quand on chauffe le métal vers 60 à 70 degrés (Linnemann). Cette phosphorescence se manifeste encore dans les oxydations lentes; on la voit apparaître, dans l'obscurité, quand on met le sodium au contact de l'eau (H. Baumhauer).

Le sodium cristallise en octaèdres quadratiques présentant un angle culminant de 50 degrés. Pour l'obtenir sous cet état, on le fond dans une atmosphère de gaz d'éclairage, on le laisse se solidifier partiellement et l'on décante le métal resté liquide. La lumière réfléchie par les faces de ces octaèdres paraît rouge après plusieurs réflexions (Lang).

Refroidi à — 20 degrés, le sodium présente une dureté assez grande; à zéro il est très malléable; à la température ordinaire il possède la mollesse de la cire; il devient pâteux à 50 degrés et se liquéfie complètement à 90 degrés. Bunsen place son point de fusion à 95°,6. Il laisse sur le papier une trace d'un gris bleuâtre, qui persiste plus longtemps que celle du potassium.

Il est plus difficilement volatil que le potassium, d'après Davy, Gay-Lussac, Thénard et Deville. D'après Mitscherlich, au contraire, il distillerait à une température un peu plus basse.

La densité du sodium est 0,97223 à 15 degrés (Gay-Lussac et Thénard), 0,985 (Schrœder), 0,9743 à 10 degrés (Baumhauer). D'après Ramsay, vers le point d'ébullition du métal, cette densité n'est plus que de 0,7414.

La vapeur du sodium attaquant les vases de platine et d'argent, V. Meyer n'a pu réussir à en déterminer la densité à l'aide de sa méthode. Dewar et Scott ayant eu recours à des vases de fer, dans une atmosphère d'azote, ont trouvé des nombres qui concordent avec le poids moléculaire Na^2. Une partie du sodium se combine au fer dans cette expérience; les auteurs ont essayé de déterminer la densité de la vapeur du sodium dans un vase en platine; ils ont ainsi trouvé un poids moléculaire moitié moindre, mais le platine avait été fortement corrodé. On ne peut donc rien conclure de ces résultats.

Le coefficient de dilatation du sodium est égal à 0,0000731; il est sensiblement proportionnel à la température et supérieur à celui des autres métaux, à l'exception du potassium dont le coefficient est 0,0000833. Le coefficient de dilatation du métal est plus considérable à l'état liquide qu'à l'état solide. Au moment de sa fusion, il éprouve une dilatation notable (Hagen). Sa chaleur latente de fusion est égale à $0^{Cal},73$ (Joannis).

Le sodium conduit bien la chaleur et l'électricité. D'après Matthiessen, sa conductibilité calorifique serait inférieure à celle de l'argent, du cuivre et de l'or, et supérieure à celle des métaux suivants; elle serait représentée par 365, celle de l'argent étant 1000 (Calvert et Johnson). Quant à sa conductibilité électrique, elle est égale à 37,4 à 21°,7, celle de l'argent étant 100.

La chaleur spécifique du sodium est égale à 0,2934, d'où il résulte que le poids atomique du métal se confond avec son équivalent (Regnault). C'est le plus électro-positif des métaux après le cœsium, le rubidium et le potassium (Bunsen). La chaleur spécifique du sodium liquide est égale à $0^{Cal},21$ (Joannis).

Les composés du sodium, introduits dans la flamme du bec Bunsen, ou soumis à l'action de l'étincelle, donnent deux raies jaunes caractéristiques, d'un grand éclat, dont les longueurs d'onde sont respectivement : 589,5 et 588,9. Elles correspondent à la raie D de Fraunhœfer.

L'étincelle donne, en outre, avec le métal ou le sel fondu, les raies suivantes :

615,6	double,
568,7	très vive, double,
498,2	double.

Dans le vide, la vapeur du sodium donne d'abord des raies rouges et vertes qui disparaissent ensuite et sont remplacées par la raie D (Lockyer).

Propriétés chimiques. — Le sodium possède des affinités moins énergiques que celles du potassium. Ce fait ressort nettement de la comparaison des chaleurs dégagées par les deux métaux dans leur combinaison avec l'oxygène, le chlore, le brome et l'iode :

KO............	$<69^{Cal},8$	NaO...........	$50^{Cal},1$
KCl...........	$105^{Cal},0$	NaCl..........	$97^{Cal},3$
KBr...........	$100^{Cal},4$	NaBr..........	$90^{Cal},7$
KI...........	$85^{Cal},4$	NaI...........	$74^{Cal},2$

Le sodium reste inaltéré, à la température ordinaire, dans l'air parfaitement sec (Bonsdorff). On peut le laminer entre deux feuilles de papier, le couper, le manier à l'air sans accident, si les doigts et les instruments ne sont pas mouillés (Deville). Il faut, pour l'enflammer à l'air, une température beaucoup plus forte qu'avec le potassium ; il brûle alors comme celui-ci avec une flamme blanche et en projetant avec les étincelles ; le résidu de la combustion est un mélange de soude et de peroxyde de sodium. D'après Deville, il ne prend même pas feu quand on le fond à l'air ; pour l'enflammer, il faut le porter à une température voisine de l'ébullition, où il possède déjà une tension de vapeur considérable. Il est donc à présumer que c'est la vapeur seule du métal qui est inflammable.

Il décompose l'eau à l'abri de l'air avec un dégagement rapide d'hydrogène, en donnant une dissolution de soude caustique. La chaleur qui accompagne cette réaction est insuffisante pour déterminer l'inflammation de l'hydrogène quand on opère à l'air libre. Cependant, si l'eau a été épaissie par l'addition d'une quantité suffisante de gomme, de manière à éviter la déperdition du calorique par les girations rapides du globule métallique, on le voit s'entourer d'une auréole jaune, due à la combustion de l'hydrogène. Quand on opère dans

l'eau pure, le globule se met d'abord à tournoyer à la surface en se recouvrant d'un enduit de soude caustique qui disparaît bientôt; il apparaît alors incandescent et transparent; quand le dégagement d'hydrogène a cessé, le globule prend une couleur jaune tout en conservant sa transparence; si on le retire alors, il se prend en une masse cristalline entièrement formée d'oxyde anhydre de sodium; si on le laisse au contact de l'eau, il perd l'état sphéroïdal en se refroidissant, et la formation brusque de vapeur d'eau détermine une explosion (W. Knopp).

Abandonné à l'air humide, le sodium s'oxyde rapidement en se recouvrant d'une croûte de soude caustique. Il s'enflamme aisément au contact du papier, du bois ou du charbon humide. On peut encore provoquer sa combustion en le projetant dans une cuiller de fer humide, faiblement chauffée et plongée dans un flacon rempli d'oxygène (Müller).

Le sodium peut donner lieu à de violentes explosions quand on en laisse tomber un fragment dans un cylindre rempli d'eau ou qu'on le projette sur une couche d'eau peu épaisse. Ces accidents sont surtout à redouter quand le métal est poreux et imprégné d'huile de naphte (Malaguti, Griffin).

Le sodium conserve son éclat dans le chlore sec refroidi à — 80 degrés (Donny et Mareska). D'après Davy, il brûle dans le chlore à la température ordinaire, avec une vive flamme rouge accompagnée d'étincelles. Wanklyn affirme, au contraire, que le chlore est sans action sur le sodium jusque vers son point de fusion.

On peut l'abandonner au contact du brome pendant des années sans qu'il éprouve d'altération; Merz et Weith l'ont même chauffé pendant huit heures avec du brome, à 200 degrés, sans l'attaquer sensiblement. Il ne se combine pas davantage à l'iode (Merz et Weith).

Le sodium s'enflamme à la température ordinaire au contact de l'acide fluorhydrique.

Il se combine au soufre dès la température ordinaire, avec un vif dégagement de lumière (Winkelblech). Le sélénium et le tellure donnent naissance à un phénomène de même ordre quand on les chauffe avec le sodium.

L'action du phosphore sur le sodium est très violente; on peut la modérer en faisant réagir ces deux corps sous une couche de toluène ou d'huile de naphte. Au rouge, le sodium décompose les phosphates et tous les composés du phosphore en formant un phosphure.

Chauffé doucement dans un courant d'acétylène, le sodium absorbe peu à peu ce gaz en formant un acétylure C^4HNa; ce composé se transforme au rouge sombre en une masse noire de C^4Na^2, qui, au contact de l'eau, régénère l'acétylène. L'allylène se combine également à une chaleur modérée avec le sodium qu'il transforme en acétylure C^4Na^2 mêlé de charbon (Berthelot).

Maintenu dans une atmosphère d'hydrogène, sous la pression atmosphérique, à une température comprise entre 300 et 421 degrés, il absorbe 237 volumes de gaz en se transformant en un hydrure Na^2H (Troost et Hautefeuille).

Le sodium forme des alliages avec un grand nombre de métaux. Avec le mercure on peut obtenir un amalgame cristallisé $NaHg^{12}$ (Crookewitt, Popoff).

Par suite de sa grande affinité pour l'oxygène le sodium décompose, en s'enflammant, un grand nombre d'oxydes : l'acide phosphoreux, l'acide phosphorique, l'acide sulfureux, l'acide sulfurique, l'acide hypoazotique, l'acide azotique et l'acide arsénique.

Il décompose également l'oxyde de carbone à la façon du potassium; toutefois cette réaction exige une température plus élevée et dégage moins de lumière. Il réduit de même la plupart des oxydes métalliques à l'exception des oxydes de chrome et de manganèse. Il attaque la plupart des minéraux insolubles dans les acides : les silicates, le fer chromé, la cassitérite, les titanates, les tungstates, les molybdates (Schönn).

Chauffé dans une atmosphère de gaz ammoniac, le sodium se colore en bleu puis en vert, et absorbe de 142 à 163 fois son volume de ce gaz, tandis qu'il se dégage 100 volumes d'hydrogène. Le produit ainsi obtenu est un amidure AzH^2K; à une température plus élevée, ce composé se dédouble en ammoniaque et en azoture trimétallique $AzNa^3$.

Au contact de l'alcool absolu, le sodium se comporte comme en présence de l'eau pure. Toutefois la réaction est beaucoup moins vive, et le produit final est de l'éthylate de soude. Il forme un phénate en présence du phénol, et donne avec les aldéhydes des aldéhydates alcalins.

ÉQUIVALENT.

Les premières recherches précises dans le but de déterminer l'équivalent du sodium remontent à Pelouze. En 1845, ce savant constata que la précipitation de 100 parties d'argent exige 54,141 de chlorure de sodium. Ce nombre conduit au nombre 22,972 pour l'équivalent du sodium.

La même méthode a donné à Dumas une série de nombres dont la moyenne est 23,014.

Enfin Stas a trouvé, comme moyenne de 10 expériences, qu'il faut 54gr,2078 de chlorure de sodium pour précipiter 100 grammes d'argent ; il en résulte que l'équivalent du sodium est représenté par le nombre 23,05.

PRÉPARATION.

Pour fabriquer le sodium sur une grande échelle, H. Deville a eu recours à la méthode de Brunner, en se servant des récipients perfectionnés dus à MM. Donny et Marcska.

Dans ses premières expériences de laboratoire, il a constaté tout d'abord que la condition essentielle de réussite, c'est que la quantité de charbon introduite dans le mélange soit en léger excès, et que surtout on y ajoute une matière inactive destinée à le maintenir pâteux pendant l'action du feu. C'est à quoi on arrive en ajoutant au carbonate de soude une certaine quantité de craie pulvérisée.

Le mélange suivant donne d'excellents résultats :

Carbonate de soude....................	717
Charbon.............................	175
Carbonate de chaux..................	108
	1000

On prend le carbonate de soude desséché, le charbon et la craie pulvérisés, on en fait une pâte sèche avec de l'huile que l'on calcine dans une bouteille à mercure coupée qui sert de creuset et que l'on bouche convenablement. La matière grise et poreuse est concassée et introduite dans l'appareil, puis chauffée comme dans la préparation du potassium, sans qu'il soit toutefois nécessaire d'élever la température aussi haut. En opérant sur 1200 à 1400 grammes de matière, on peut obtenir jusqu'à 400 grammes de sodium brut très beau et très malléable. Il ne reste dans la bouteille que de la chaux et un peu de charbon.

Dans le travail en grand, on simplifie beaucoup la confection des mélanges et l'on simplifie leur traitement en remplaçant le charbon de bois par la houille. La composition qui réussit le mieux est la suivante :

Carbonate de soude........	30	kilogrammes.
Houille....................	13	—
Craie......................	5	—

Le carbonate de soude provient des cristaux de soude fortement séchés et réduits en poudre fine. On ne peut les remplacer par le sel de soude. Pour qu'un mélange soit bon, il faut qu'il ne fonde pas à la température où se fait le sodium, à ce point de devenir liquide et de mettre obstacle au libre dégagement des gaz. Cependant il doit pouvoir prendre l'état pâteux, de manière à venir se mouler sur la paroi inférieure du vase de fer. La chaleur latente considérable qu'exigent l'oxyde de carbone et le sodium pour se développer à l'état gazeux est une cause de refroidissement qui empêche l'altération du fer.

La houille doit être sèche et à longue flamme. On doit employer de préférence la houille de Charleroi. Elle agit comme réducteur, et les gaz hydrocarbonés qu'elle dégage entraînent les vapeurs de sodium dans les récipients en les soustrayant à l'action de l'oxyde de carbone.

La craie recommandée par Sainte-Claire Deville, est la craie de Meudon, préalablement desséchée.

Les trois matières doivent être pulvérisées et tamisées, mélangées à la main, et tamisées de nouveau, de manière à former un mélange très intime, qu'on doit traiter aussitôt, afin d'éviter qu'il n'absorbe l'humidité de l'atmosphère. Il est très avantageux de calciner préalablement la masse ; on parvient ainsi à en diminuer le volume de près de moitié.

H. Sainte-Claire Deville donne dans son mémoire la description de deux méthodes de production du sodium, qu'il a successivement utilisées. La première consiste à opérer la réduction du carbonate de soude dans des bouteilles

à mercure; dans la seconde, l'illustre chimiste a eu recours à des cylindres de fer de grande dimension. Nons reproduirons ici, en la résumant, la description de ces deux méthodes :

1° *Fabrication en bouteilles à mercure.* — L'appareil se compose du fourneau, de la bouteille à mercure qu'on y chauffe, de l'appareil pour la condensation du sodium.

Le fourneau a la forme d'une cuve parallélipipédique CC, dont les parois sont en briques réfractaires, dont la grille G est à barreaux mobiles, et qui communique par une partie supérieure avec une cheminée d'un bon tirage. Le carneau F est muni d'un registre R, on charge le coke au moyen de deux ouvertures latérales placées en O.

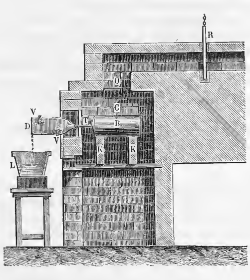


Fig. 1.

Il est important de ménager une ouverture à 10 centimètres au-dessus de la grille afin de maintenir plein de charbon l'espace compris entre la grille et la bouteille et d'empêcher le fer de brûler. La partie antérieure du fourneau porte une ouverture carrée, garnie d'une plaque de fonte épaisse et percée d'un trou par lequel le tube T pourra faire saillie hors du fourneau.

La bouteille à mercure est maintenue en place par deux briques réfractaires K, taillées à leur partie supérieure en forme de cylindre. Elles ont 20 centimètres de haut. Dans le sens horizontal, il doit y avoir 12 centimètres de distance entre la bouteille et les parois de la cuve.

Le tube T en fer est solidement fixé à la bouteille. Il doit avoir 7 à 8 centimètres de longueur et faire une saillie d'à peine 8 à 10 millimètres en dehors du fourneau. Cette partie est rendue conique pour qu'elle puisse entrer facilement dans l'ouverture du récipient.

Ce récipient est celui de Donny et Maresca, légèrement modifié. On prend

deux plaques de tôle de 2 à 3 millimètres d'épaisseur; on les coupe de manière à leur donner la forme indiquée par la figure 2. L'une d'elles A′ reste plate sauf aux environs du point C où l'on pratique, au marteau, un col demi-cylindrique de 25 millimètres de diamètre intérieur. Ce cylindre se raccorde avec la surface plane par une surface conique aussi courte que possible. Cette disposition est représentée sur la figure 3 par une coupe suivant un plan passant par l'axe commun du cône et du cylindre et perpendiculaire à la surface des plaques. Les bords de la plaque A sont relevés de manière à former une saillie de 5 à 6 millimètres; on les adoucit à la lime de façon qu'ils joignent bien la plaque A′. On obtient ainsi une boîte bien fermée sauf en D et D′ où l'appareil est entièrement ouvert, comme on le voit sur la figure 4.

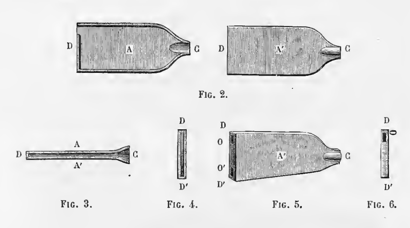


Fig. 2.

Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

La figure 5 représente un dispositif différent qui permet au sodium de s'accumuler dans le récipient. Une disposition plus rationnelle est indiquée par la figure 6. L'inclinaison du récipient permet alors l'écoulement du sodium par l'ouverture inférieure O′, tandis que les gaz se dégagent par l'ouverture supérieure O. Ajoutons enfin que les plaques du récipient sont maintenues en contact par deux fortes vis de pression V, V (fig. 1).

Pour fabriquer le sodium, on commence par remplir entièrement les bouteilles avec le mélange, on y ajuste le tube T, et l'on introduit le tout dans le fourneau qu'on a préalablement rempli de coke allumé dans l'intervalle des deux supports KK. On achève de charger avec du coke froid et l'on ouvre le registre. Au début de l'opération, les gaz qui se dégagent de la bouteille sont abondants, colorés en jaune et forment au bout d'une demi-heure une fumée blanche. Il faut attendre pour mettre en place le récipient qu'une tige de fer froide introduite dans le I s'y recouvre de sodium. Bientôt, par suite de la volatilisation rapide du métal, le récipient s'échauffe assez pour que le sodium condensé vienne couler à l'extrémité D. Il tombe dans une bassine de fonte L contenant de l'huile lourde de schiste ou de naphte. Quand le récipient s'engorge, on le remplace par un autre préalablement chauffé vers 300 degrés. Si l'on emploie des récipients fermés, on attend qu'ils soient remplis, puis on les plonge dans une caisse remplie d'huile lourde, chauffée à 150 degrés.

Les plaques du récipient, après avoir été démontées, doivent être grattées avec un ciseau à froid, au-dessus d'une cuvette renfermant de l'huile de naphte où l'on fait tomber le sodium détaché par le ciseau. La distillation de ces déchets fournit une assez grande quantité de sodium pur.

Le métal, fondu sous une petite couche d'huile minérale qu'on décante au moment où le sodium est bien liquide, est moulé dans des lingotières. On l'obtient ainsi du premier coup dans un grand état de pureté; il se dissout dans l'alcool absolu sans laisser de résidu.

La réduction du carbonate de soude doit être menée rapidement; elle ne doit pas durer plus de deux heures. On arrête l'opération dès qu'on voit baisser la flamme jaune qui sort des récipients. La température à laquelle il faut porter les bouteilles ne dépasse pas, d'après Rivot, celle des cornues de la Vieille-Montagne placées à la partie moyenne du four à zinc.

2° *Fabrication continue du sodium en cylindres.* — Dans le but de rendre industrielle la production du sodium, Sainte-Claire Deville s'est servi, pour la réduction du carbonate de soude, de tubes de fer T, étirés et soudés, de 120 centimètres de longueur, de 14 centimètres de diamètre intérieur, et d'une épaisseur de 10 à 12 millimètres (fig. 8). La plaque de fer P qui ferme ces

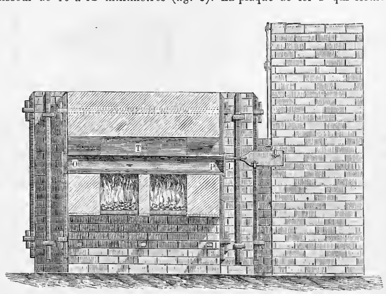


FIG. 7.

tubes à leur extrémité antérieure a 2 centimètres d'épaisseur; elle est percée près d'un de ses bords d'un trou dans lequel s'engage, à vis ou à frottement dur un tube de fer L, long de 5 à 6 centimètres, de 15 à 20 millimètres de diamètre intérieur, terminé en forme de cône pour recevoir le récipient décrit plus haut, et de la même dimension que pour l'opération en bouteilles à mercure. L'ouverture béante du tube est fermée par un tampon de fer O, terminé par un

crochet. C'est par là qu'on introduit le mélange, renfermé, quand il est froid, par des gargousses de papier ou de toile, de 8 centimètres de diamètre et de 35 centimètres de longueur.

Les tubes de fer ne doivent pas être chauffés à feu nu. On les enduit d'un lut résistant, enveloppé lui-même d'un manchon de terre réfractaire. Le four employé par H. Deville était un four à réverbère ; les cylindres étaient disposés au-dessus du foyer, et la sole servait à calciner les mélanges. On conduit l'opération exactement comme dans la fabrication dans les bouteilles à mercure. Il n'y a de différence que dans le chargement et le déchargement.

Les gargousses renfermant le mélange sont introduites rapidement dans le cylindre dont on referme l'ouverture à l'aide du tampon O. Au bout de quatre heures, la réduction est terminée. On jette un peu d'eau sur le tampon afin de le détacher plus facilement. On retrouve les gargousses, avec leur forme, mais réduites à un diamètre de 2 à 3 centimètres et remplies d'une masse spongieuse formée d'un mélange de charbon et de chaux. On débarrasse le cylindre de ces résidus, puis on dégage l'ouverture du tube L à l'aide d'une tige de fer portée au rouge clair. Les gargousses neuves sont introduites dans le cylindre à l'aide d'une pelle demi-circulaire, et on les pousse rapidement vers l'intérieur avec un refouloir en fer. L'opération de cette façon est rendue continue, et l'on réalise une notable économie de main-d'œuvre et de combustible.

Réduction de la soude par le fer. — Avant de s'arrêter au procédé de réduction du carbonate de soude, que nous venons de décrire, H. Deville avait essayé de fabriquer le sodium par la méthode de Gay-Lussac et Thénard.

« J'ai pris, dit-il, 1000 grammes de soude, 1000 grammes de potasse caustique, que j'ai chauffés dans une bassine de fonte jusqu'à cessation de dégagement de vapeur d'eau ; j'y ai introduit, en agitant la matière, 200 grammes de chaux grasse bien vive, et enfin de la tournure de fer broyée dans un mortier et tamisée, en quantité telle, que le mélange bien brassé parût suffisamment compact, malgré la température rouge vif à laquelle il est soumis. On étale cette matière sur une lame de tôle, pour qu'elle se divise facilement par le refroidissement. On le mélange encore avec une nouvelle et forte proportion de tournure de fer, et l'on introduit le tout dans une bouteille à mercure munie de son canon de fusil ; on doit réserver à la partie supérieure un espace correspondant à 5 ou 6 centimètres de hauteur au moins, que l'on garnit avec de la tournure de fer seule. Cet appareil, chauffé à une température excessivement élevée, donne du sodium ou plutôt un alliage de sodium et de potassium, qui ne distille que lorsque l'appareil tout entier a une température bien voisine de la fusion du fer.

« Aussi, j'indique cette expérience comme *pouvant* réussir, parce que deux fois mon appareil a brûlé au moment où le métal alcalin se produisait avec une abondance qui était une garantie d'un succès complet. »

Cet échec est d'autant plus regrettable, que le sodium et le potassium obtenus par ce procédé sont beaucoup plus beaux et plus purs que lorsqu'ils ont été obtenus par les carbonates alcalins et par le charbon.

Réduction du sulfure de sodium par le fer. — Dolbear a obtenu du sodium en réduisant le sulfure par la limaille de fer à la température rouge. On ne peut se prononcer sur la valeur de cette méthode, qui n'a pas encore reçu la sanction de la pratique industrielle.

Usages du sodium. — Dans l'industrie, le sodium sert à réduire les chlorures d'aluminium et de magnésium, d'après la méthode de Wœhler, perfectionnée par H. Sainte-Claire Deville. On en fait un grand usage dans les laboratoires, en chimie organique, pour enlever aux radicaux hydrocarbonés le chlore qu'ils renferment. Amalgamé au mercure, afin de diminuer sa chaleur d'oxydation et d'atténuer par suite l'énergie des réactions, il est employé comme agent hydrogénant de certains composés organiques tels que les aldéhydes et les acétanes.

ALLIAGES DE SODIUM.

Comme le potassium, le sodium s'unit facilement avec un grand nombre de métaux pour former des alliages. On doit opérer dans une atmosphère d'azote afin d'éviter l'action oxydante de l'air. Ces alliages décomposent l'eau à la température ordinaire; le sodium se dissout à l'état de soude caustique, tandis que le métal électro-négatif est mis en liberté.

SODIUM ET POTASSIUM.

Le sodium et le potassium donnent des alliages qui sont liquides au-dessus de zéro quand ils renferment de 10 à 30 pour 100 de potassium. Quand la proportion de ce dernier métal est moindre, les alliages sont solides et cristallins (Gay-Lussac et Thénard).

R. Wagner a obtenu un alliage correspondant à la formule KNa, en fondant, sous l'huile de naphte, équivalents égaux de ces deux métaux. La combinaison a lieu à la température de l'ébullition du naphte, et l'on obtient un alliage présentant la consistance et l'aspect du mercure. Son point de solidification est situé vers + 8 degrés.

Un alliage renfermant 1 partie de sodium et 10 parties de potassium possède un poids spécifique assez faible pour pouvoir flotter sur l'huile de naphte (Gay-Lussac).

M. Joannis a repris récemment l'étude de ces alliages à l'aide de la méthode thermo-chimique, qui permet de distinguer les combinaisons des mélanges d'après les quantités de chaleur dégagées.

Voici les nombres que M. Joannis a déduits de ses mesures :

2 Na sol. + K sol. = Na^2K liq. absorbe.......	$-2^{Cal},93$
Na sol. + K sol. = NaK liq..............	$-0^{Cal},14$
Na sol. + 2K sol. = NaK^2 liq. dégage.......	$+1^{Cal},94$
Na sol. + 3K sol. = NaK^3 liq..............	$+1^{Cal},16$

En ramenant les composants et les composés à l'état liquide, on a :

2 Na liq. + K liq. = Na^2K liq. absorbe	....	— 0^Cal^,86
Na liq. + K liq. = NaK liq. dégage	....	+ 1^Cal^,20
Na liq. + 2 K liq. = NaK^2 liq.	....	+ 3^Cal^,89
Na liq. + 3 K liq. = NaK^3 liq.	....	+ 3^Cal^,72

Il en résulte que NaK^2 est le seul alliage dont on puisse affirmer l'existence. Quant à NaK, la chaleur dégagée dans sa formation provient de la dissolution d'un excès de métal alcalin dans l'alliage NaK^2. La formation de NaK^2 à partir de NaK ou NaK^3, s'accompagne toujours d'un dégagement de chaleur. On a en effet :

NaK liq. + K liq. = NaK^2 liq. dégage	....	+ 2^Cal^,69
2 NaK^3 liq. + Na liq. = 3 NaK^2 liq.	....	3 × 1^Cal^,41

Ces nombres prouvent que NaK^2 ne peut être envisagé comme une dissolution de métal alcalin dans NaK ou NaK^3. C'est le seul alliage défini de potassium et de sodium.

SODIUM ET ZINC.

Rieth et Beilstein ont obtenu un alliage, cristallisé en cubes et renfermant 96 pour 100 de zinc, en introduisant 1 partie de sodium dans 4 parties de zinc chauffé dans un creuset de fer, jusqu'à ce que ce dernier métal commence à distiller.

Gay-Lussac et Thénard avaient obtenu autrefois, par la fusion directe des deux métaux, des alliages cassants, s'oxydant rapidement à l'air et décomposant l'eau et les acides avec une vive effervescence.

SODIUM ET PLOMB.

Cet alliage se prépare en fondant ensemble les deux métaux, ou mieux en réduisant la litharge par un excès de bitartrate de soude. Il est bleuâtre et malléable. Traité par un iodure métallique, il donne naissance au composé organométallique correspondant.

SODIUM ET BISMUTH.

On l'obtient en calcinant le bismuth avec la crême de tartre. Quand l'alliage renferme volumes égaux des deux métaux, il se dilate considérablement au moment de sa solidification, propriété que l'on retrouve dans le bismuth métallique (Marx).

SODIUM ET ANTIMOINE.

On peut l'obtenir en fondant ensemble les deux métaux. Mais il est préférable de calciner fortement au rouge blanc un mélange de bitartrate de soude et d'antimoine métallique. L'alliage ainsi formé est dense, cassant, d'un gris bleuâtre ; il décompose l'eau avec énergie, et se détruit rapidement quand on l'expose à l'air.

SODIUM ET ÉTAIN.

On prépare cet alliage, d'après Lœwig, en fondant 6 parties d'étain dans un creuset de terre et y ajoutant, par petites portions, 1 partie de sodium encore humecté d'huile de naphte. Quand le sodium est fondu, on détermine la formation d'un alliage homogène en remuant avec une tige de fer. Le naphte s'enflamme et les gaz de la combustion empêchent l'accès de l'air. Par refroidissement, l'alliage se solidifie en un lingot d'un bleu d'argent, cristallin, plus facile à pulvériser que l'alliage correspondant de potassium, et que l'on peut conserver dans des vases bouchés, en le recouvrant de sable quartzeux.

L'alliage obtenu en employant 3 à 4 parties d'étain pour 1 partie de sodium, se dilate considérablement en se solidifiant, de manière à briser le creuset qui a servi à le préparer.

L'alliage contenant 1 partie d'étain et 6 de sodium convient surtout pour préparer les radicaux organo-métalliques de l'étain.

AMALGAMES.

Les amalgames de sodium sont solides quand la proportion de sodium dépasse 1 pour 100; ils sont liquides quand elle est inférieure à cette limite.

L'amalgame à 2 pour 100, généralement employé dans les laboratoires, s'obtient de la façon suivante : On chauffe légèrement le mercure dans un creuset de terre ou dans un vase de fonte, puis on y introduit, par petites portions, le sodium coupé en fragments. L'addition de chacun de ces fragments produit un bruit strident accompagné d'incandescence; on doit couvrir aussitôt le creuset pour éviter les projections et éteindre le feu, la chaleur dégagée par la combinaison suffisant à entretenir la température nécessaire à la réaction.

Mühlauser recommande de faire arriver le mercure, en mince filet, sur le sodium maintenu en fusion sous une couche d'huile de naphte. Par refroidissement on obtient une masse cristalline.

Les alliages ainsi obtenus et qui renferment plus de 1 pour 100 de sodium forment une masse cristalline, où l'on distingue de longs cristaux prismatiques imprégnés de mercure liquide, qu'on peut éliminer par expression. Ces composés sont assez stables. En présence de l'eau ils donnent naissance à un dégagement lent d'hydrogène, qui ne cesse qu'après l'oxydation complète du sodium et la régénération totale du mercure.

Kraut et Popp ont obtenu un amalgame cristallisé, ayant pour composition $NaHg^{12}$, en abandonnant, pendant vingt-quatre heures, de l'amalgame à 3 pour 100 de sodium dans une dissolution de carbonate de soude.

M. Berthelot a constaté que dans un amalgame à 10 pour 100, correspondant à la formule Hg^2Na, l'union du sodium au mercure dégage + $10^{Cal},3$. Cette perte d'énergie explique pourquoi l'action de l'amalgame est moins intense que celle de sodium pur et ne donne pas lieu à des destructions partielles des composés organiques soumis à l'hydrogénation. L'excès thermique de cet amalgame comparé à l'action de l'hydrogène libre s'élève à $32^{Cal},8$, ce qui rend compte de son action réductrice sans invoquer un prétendu *état naissant*.

Le tableau suivant résume les mesures thermiques effectuées par M. Berthelot, sur un grand nombre d'amalgames de sodium de compositions diverses. La troisième colonne indique la chaleur A dégagée lors de l'attaque d'un poids d'amalgame renfermant 23 de sodium par l'acide chlorhydrique étendu. On en déduit la chaleur Q, dégagée par la combinaison de 1 équivalent de sodium avec le mercure; les résultats de ce calcul sont consignés dans la quatrième colonne:

AMALGAMES DE SODIUM.

	PROPORTION centésimale du SODIUM.		RAPPORT équivalent.	A.		Q.	OBSERVATIONS.
					Cal.	Cal.	
I	0,45 0,45	0,45	$Hg^{50}Na$	37,8 38,2	38,0	18,8	Liquide.
II	0,93 0,76	0,85	$Hg^{27}Na$	36,3 37,7	37,0	19,8	Demi-solide.
III	1,90 1,87	1,88	$Hg^{12}Na$	35,2 35,2	35,2	21,1	Solide.
IV	2,49 2,46	2,47	$Hg^{9,1}Na$	35,6 35,8	35,7	21,1	Solide.
V	4,50 5,10	4,80	$Hg^{4,6}Na$	38,8 38,9	38,8	18,0	Solide.
VI	5,40 5.50	5,45	Hg^4Na	38,9 39,2	39,0	17,8	Solide.
VII	10,000 environ		$Hg^{2,07}Na$	46,5		10,3	Solide.

Il en résulte que la chaleur de formation des amalgames de sodium est généralement inférieure à celle des amalgames de potassium. La courbe qui la représente passe par un maximum placé au voisinage de 2 centièmes; phénomène qui est dû d'après M. Berthelot à la dissolution d'un amalgame défini dans un excès de mercure et à l'existence de plusieurs composés définis.

Le maximum correspond à l'amalgame cristallisé $Hg^{12}Na$, décrit par Kraut et

Popp. Sa formation dégage $+ 21^{Cal},6$ à partir du mercure liquide et $+ 18^{Cal},2$ depuis le mercure solide. La chaleur d'oxydation du sodium dans son amalgame cristallisé se trouve ainsi réduite à $+ 56^{Cal}$.

Si l'on compare entre eux les divers amalgames du tableau précédent, on voit que

$$Hg^4 + Na = Hg^4Na \text{ dégage} \ldots\ldots + 17^{Cal},8$$
$$Hg^2 + Na = Hg^2Na \ldots\ldots + 10^{Cal},3$$

d'où

$$Hg^{12}Na + Na^2 = 31^{Cal},8 \text{ ou } + 15^{Cal},9 \text{ pour Na}$$
$$Hg^4Na + Na = 2^{Cal},8$$

On a encore :

$$Hg^4Na + Hg^8 = Hg^{12}Na + 3^{Cal},8,$$

valeur qui ne surpasse pas beaucoup la chaleur de solidification de Hg^8.

Chacun des premiers équivalents de mercure uni au sodium dégage $+ 5,1$, puis $+ 3,7$, puis $+ 0,5$. Il y a là une décroissance comparable à celle qu'on observe dans la formation des hydrates salins successifs. La chaleur de formation de l'amalgame le plus riche en mercure est voisine de la chaleur de solidification du mercure, de même que la chaleur de formation des hydrates les plus avancés à partir des hydrates moins riches se rapproche de la chaleur de solidification de l'eau surajoutée.

L'étude des chaleurs fournies par l'addition de nouvelles doses de sodium à un amalgame défini, a permis à M. Berthelot de constater des variations thermiques qui sont l'indice de l'existence d'un certain nombre d'amalgames définis. Ces déterminations sont résumées dans le tableau suivant :

RAPPORT ÉQUIVALENT DU MERCURE au métal : n	CHALEUR DÉGAGÉE par LA COMBINAISON : q	VALEURS INTERMÉDIAIRES : c
	Première série.	
12,00	+ 21,6	+ ....
8,10	+ 21,1	+ 19,3
4,30	+ 17,9	+ 14,3
2,10	+ 10,3	+ 3,0
	Deuxième série.	
12,00	+ 21,6	
8,25	+ 22,3	+ 21,9
5,67	+ 18,7	+ 10,9
4,40	+ 16,8	+ 10,4
3,54	+ 15,3	+ 9,5
3,06	+ 12,5	— 2,2
2,60	+ 12,7	»
2,25	+ 12,1	»

On voit que la chaleur dégagée par l'addition du sodium à l'amalgame cristallisé $Hg^{12}Na$ est sensiblement constante jusqu'à 8,1Hg ; elle est aussi constante, mais avec une valeur moindre, de 8,1 à 3,5Hg. On en conclut l'existence de deux autres amalgames définis voisins, des formules $Hg^{8}Na$ et $Hg^{7}Na^{2}$ et qui dégagent depuis le mercure liquide $+ 21^{Cal},0$ et $+ 15^{Cal},2 \times 2$.

A partir du mercure solide, on aurait :

$Hg^{12} + Na$ dégage................	$+ 18^{Cal},2$
$Hg^{8} + Na$....................	$+ 18,8$
$Hg^{7} + Na$....................	$+ 14,0 + 2$

On voit donc, comme le fait remarquer M. Berthelot, que « les deux premiers amalgames du sodium sont formés sensiblement avec un même dégagement de chaleur depuis le mercure solide, et le troisième amalgame avec un dégagement de chaleur moindre ».

Rappelons enfin que dans les amalgames les plus riches en mercure, la chaleur de formation des amalgames de potassium l'emporte sur celle des amalgames de sodium correspondants, d'une quantité qui s'élève à $+ 12^{Cal},6$ pour $Hg^{24}K$ comparé à $Hg^{12}Na$, tandis que la chaleur d'oxydation du potassium ne dépasse que de $+ 4,7$ celle du sodium. « Il en résulte que la chaleur du potassium amalgamé peut être réduite à $+ 48^{Cal}$, celle du sodium étant $+ 56^{Cal}$ dans des conditions analogues. En d'autres termes les affinités relatives des deux métaux alcalins libres pour l'oxygène sont interverties dans leurs amalgames. Par là se trouve expliquée une anomalie singulière découverte par MM. Kraut et Popp, savoir le *déplacement du potassium dans la potasse dissoute par le sodium amalgamé*... Ce déplacement est la conséquence nécessaire de la perte d'énergie plus grande subie par le potassium dans la formation de l'amalgame. »

HYDRURE DE SODIUM.

$Na^{2}H$.

Gay-Lussac et Thénard ont constaté que le sodium chauffé dans l'hydrogène absorbe une grande quantité de gaz. Mais ils n'ont fait aucune détermination numérique, et ce sont les travaux de MM. Troost et Hautefeuille qui ont établi définitivement que l'hydrogène forme avec le sodium une combinaison définie, dont la composition est représentée exactement par la formule $Na^{2}H$. Voici dans quels termes ces savants ont résumé leurs importantes recherches :

« Le sodium peut être fondu dans le gaz hydrogène sans absorber la moindre trace de ce gaz. Ce métal n'absorbe pas encore l'hydrogène à 200 degrés. C'est seulement vers 300 degrés que cette propriété du sodium commence à se manifester. Dès 421 degrés, elle cesse de se produire, si l'hydrogène ne possède pas une pression supérieure à la pression atmosphérique. Les limites dans lesquelles on peut préparer le sodium hydrogéné, sous la pression atmosphérique, sont donc plus resserrées que pour le potassium hydrogéné.

« Ce corps est mou comme le sodium à la température ordinaire ; mais il

devient très cassant, facile à pulvériser, cristallin, un peu avant sa fusion. Il est blanc d'argent, un peu plus fusible que le sodium et doué de plus d'éclat que ce métal : il présente donc l'aspect d'un alliage. Ce corps peut être fondu dans le vide sec et dans l'hydrogène. Il est moins altérable à l'air que le composé correspondant du potassium. Le sodium hydrogéné se prête, sans trop de difficultés, à une détermination de densité qui n'a pu être effectuée sur le composé K^2H, beaucoup trop altérable. La densité de Na^2H peut se prendre dans l'huile de naphte. Cette densité est 0,959 par rapport à l'eau et celle du sodium employé à la préparation et prise dans les mêmes conditions est 0,970.

« Ce corps éprouve une dissociation régulière que nous avons pu mesurer entre 330 et 430 degrés :

Températures.	Tensions de dissociation du sodium hydrogéné.	
330°	28	millimètres.
340°	40	—
350°	57	—
360°	75	—
370°	100	—
380°	150	—
390°	284	—
400°	447	—
410°	598	—
420°	752	—
430°	910	—

« Les valeurs inscrites dans ce tableau montrent que la dissociation du composé Na^2H suit les mêmes lois que celle du composé K^2H. On remarque que, pour une même température, les tensions correspondant au sodium hydrogéné sont un peu plus faibles que celles du potassium hydrogéné.

« Ce composé ne dissout que de très petites quantités de gaz hydrogène ; ainsi, à 400 degrés, et sous la pression de 760 millimètres, il n'en prend que 3 à 4 fois son volume.

« Le sodium hydrogéné débarrassé de cette petite quantité de gaz dissous a été analysé en extrayant le gaz à l'aide de la pompe de Sprengel : 1 volume de sodium était combiné à 237 volumes d'hydrogène : la formule Na^2H exige 238 volumes. »

COMBINAISONS DU SODIUM AVEC LES MÉTALLOÏDES.

COMBINAISONS DU SODIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Le sodium forme avec l'oxygène trois composés :

Le sous-oxyde........................	Na^2O
Le protoxyde........................	NaO
Le peroxyde........................	NaO^2.

SOUS-OXYDE DE SODIUM.

Na^2O (?).

H. Davy, Gay-Lussac et Thénard ont décrit ce composé comme une masse d'un gris sombre ou d'un blanc grisâtre, cassante, ne possédant pas l'aspect métallique. Il est plus inflammable que le sodium et décompose l'eau.

On l'obtient, comme l'oxyde correspondant de potassium, en chauffant le sodium dans une atmosphère limitée d'oxygène, insuffisante pour transformer le métal en protoxyde.

PROTOXYDE DE SODIUM.

NaO.

Propriétés. — C'est une masse grise, à cassure conchoïdale, d'une densité de 2,805 (Karsten). Elle fond au rouge vif, est peu volatile, et conduit mal l'électricité.

M. Beketoff a repris l'étude de ce composé. Au contact de l'eau, il s'y combine avec une violence extrême, sans dégagement de gaz. Sa chaleur d'hydratation est de 55 à 56^{Cal}. D'autre part, la chaleur de combinaison de 2NaHO avec un excès d'eau étant $19^{Cal},5$, on voit que

$$2\,NaO + H^2O^2 = 55^{Cal},0 - 19^{Cal},5 = 35^{Cal},5.$$

En outre, on sait, d'après Thomsen, que la combinaison de $Na^2 + O^2 + Aq.$ dégage $155^{Cal},2$. Il en résulte que la chaleur de combinaison de $2\,Na + O^2$ est égale à $155,2 - 55,0 = 100^{Cal},2$, soit $50^{Cal},1$ par chaque équivalent de sodium.

Ces nombres indiquent que la réaction

$$NaO,HO + Na = 2\,NaO + H$$

est endothermique, puisque la chaleur dégagée dans cette réaction est représentée par la différence entre la chaleur de formation de NaO, soit $50^{Cal},1$, d'une part, et d'autre part la chaleur de combinaison de

$$\frac{2\,NaO + 2H^2O^2}{2} = 17^{Cal},750,$$

augmentée de la chaleur de combustion de l'hydrogène (+34,5). La réaction s'exprime donc par les chiffres suivants :

$$+50,1 - 52,25 = -2,15.$$

La transformation inverse

$$2\,NaO + H = NaO,HO + Na$$

est par suite exothermique. M. Beketoff a vérifié ces conclusions par une expérience brillante. Un morceau de protoxyde de sodium était placé dans la branche horizontale d'un tube de verre recourbé. Après avoir fait passer dans l'appareil un courant d'hydrogène desséché, on a scellé l'extrémité de la branche horizontale pendant que la branche verticale était plongée dans un bain de mercure. Le protoxyde, ayant été ensuite porté à une température inférieure au rouge sombre, se couvrit de gouttelettes de sodium métallique, tandis que, par suite de la transformation de l'hydrogène en vapeur d'eau, il se produisait une contraction du volume gazeux accusée par l'ascension du mercure dans la branche verticale du tube. Le protoxyde retiré du tube et projeté dans l'eau s'enflamma à cause de la présence du sodium métallique.

La chaleur dégagée dans la combinaison du protoxyde de sodium avec l'acide carbonique peut se calculer aisément, d'après les données précédentes. La réaction de $Na^2 + C^2O^6$ dégage en effet $175^{Cal},62$, d'après Thomsen. En retranchant de ce nombre la chaleur d'oxydation du sodium, soit $100^{Cal},2$, on voit que la réaction

$$Na^2O^2 + C^2O^4 = Na^2C^2O^6 \text{ dégage } + 75^{Cal},48.$$

Cependant, la combinaison ne s'effectue pas à la température ordinaire; mais, au voisinage de 400 degrés la réaction s'accomplit brusquement avec une vive incandescence.

A l'étude du protoxyde se rattache la décomposition de l'oxyde de mercure par le sodium. On ne parvient ainsi à déplacer à chaud que la moitié du mercure, et la réaction doit s'exprimer, d'après M. Beketoff, par l'équation suivante :

$$2\,Na^2 + 2\,Hg^2O^2 = Na^2Hg^2 + Na^2Hg^2O^2.$$

Le mélange d'oxydes de sodium et de mercure ainsi formé, résiste à l'action de la chaleur et se décompose facilement en présence de l'eau.

Préparation. — Davy obtenait ce composé, comme l'oxyde correspondant de potassium, en calcinant l'équivalent de sodium avec l'équivalent de soude caustique, ou en faisant réagir 1 équivalent d'eau sur 2 équivalents de sodium.

M. Beketoff en cherchant à préparer ce protoxyde par l'action du sodium sur le monohydrate, dans un creuset d'argent, a constaté que la réaction

$$NaHO^2 + Na = 2NaO + H$$

ne se produit pas, même au rouge, parce qu'elle exige une absorption de chaleur de $-2^{Cal},15$, comme on l'a vu plus haut.

Pour préparer ce corps à l'état de pureté, le savant russe a eu recours à la combustion du sodium dans un cylindre de cuivre, à l'aide d'un mélange d'air et d'oxygène. On chauffe ensuite le protoxyde produit avec un petit excès de sodium pour détruire le peroxyde.

SOUDE CAUSTIQUE.

NaO,HO.

Propriétés physiques. — La soude caustique constitue le monohydrate de protoxyde de sodium. On a décrit un second hydrate cristallisé $NaHO^2 + 7HO$, sur lequel nous reviendrons plus loin. Enfin M. Berthelot a été conduit, par des études thermiques, à admettre l'existence, dans les dissolutions, d'hydrates, tels que :

$$NaHO^2 + 4H^2O^2 \text{ et } NaHO^2 + 6H^2O^2.$$

La soude caustique, obtenue par l'évaporation de ses dissolutions, se présente sous la forme d'une masse opaque, d'un blanc laiteux, cassante, à texture fibreuse. Sa densité est 2,00 (Dalton), 2,13 (Filhol). Elle fond à une température inférieure au rouge sombre, et sa volatilité est moindre que celle de la potasse. Soumise à l'électrolyse, elle se réduit en donnant du sodium à l'éta métallique ; mais l'opération ne réussit que si l'on opère sur la soude préalablement humectée d'eau ou maintenue en fusion.

La soude est déliquescente et, quand on l'expose à l'air, elle se liquéfie comme la potasse, quoique avec plus de lenteur (Berthelot). Mais, par suite de sa transformation graduelle en carbonate de soude efflorescent, elle finit par se dessécher et se transformer en une masse pulvérulente. 100 parties de soude caustique abandonnées pendant cinquante-six jours dans une cloche de verre d'une atmosphère saturée d'humidité ont absorbé 552 parties d'eau (G.-J. Mulder).

L'alcool dissout la soude caustique en quantité presque aussi grande que l'eau pure.

L'hydrate de soude pur dégage, en se dissolvant dans l'eau, une quantité de chaleur considérable. M. Berthelot a trouvé :

$(NaHO^2) + 135H^2O^2$ .... $+9^{Cal},85$
$(NaHO^2) + 154H^2O^2$ .... $+9,70$.

Quant à l'hydrate de soude commercial, il renferme toujours un certain excès d'eau combinée. Voici les résultats obtenus par M. Berthelot avec un échantillon de ce genre :

$(NaHO^2 + 0{,}76 H^2O^2) + 195 H^2O^2$	$+7^{Cal},31$
L'union de $0{,}76H^2O^2$ avec $NaHO^2$, sous forme solide a donc dégagé.	$+2{,}47$
Soit pour H^2O^2	$+3{,}25$.

Dans les mêmes conditions, l'union de KHO^2 avec H^2O^2 dégage $+8{,}93$.

Le tableau suivant résume les expériences de M. Berthelot relatives à l'effet thermique de la dilution des solutions de soude vers 14 degrés :

DILUTION DES SOLUTIONS DE SOUDE.

COMPOSITION.	POIDS de LA SOUDE $NaHO^2$ dans 1 kilog.	DENSITÉ vers 14 degrés.	QUANTITÉ D'EAU additionnelle (dissolvant).	CHALEUR DÉGAGÉE	
				Trouvée.	Calculée pour 200 H^2O^2.
$NaHO^2 + 2{,}57 H^2O^2$ (saturée)	464	1,494	80 H^2O^2	+ 3,69	+ 3,59
2,84	439	1,470	86	+ 3,18	+ 3,09
3,29	404	1,436	64	+ 2,41	+ 2,13
4,09	358	1,383	75	+ 1,47	+ 1,37
5,58	285	1,312	59	+ 0,38	+ 0,18
8,78	200	1,220	46	+ 0,20	— 0,42
15,4	126	1,140	76	— 0,29	— 0,40
18,4	»	»	61	— 0,39	— 0,49
27,8 (2 éq. = 1 lit.)	»	1,088	27,6	— 0,24	— 0,46
37,4	»	1,067	74	— 0,245	— 0,32
55,8 (1 éq. = 1 lit.)	»	1,046	56	— 0,145	— 0,225
70,2	»	1,035	140	— 0,155	— 0,175
80	»	»	80	— 0,075	— 0,10
111,4 (1 éq. = 2 lit.)	»	1,023	111	— 0,06	— 0,08
223 (1 éq. = 4 lit.)	»	»	223	— 0,02	— 0,02

« Ce tableau peut être représenté par une courbe hyperbolique qui indique un décroissement très rapide de la dilution avec la quantité d'eau déjà combinée. La courbe atteint un terme auquel la dilution par $200 H^2O^2$ représente une absorption de chaleur très notable. Vers $6 H^2O^2$, elle descend au-dessous de l'axe des x; elle arrive à un minimum vers $9 H^2O^2$; elle court parallèlement à l'axe jusque vers $30 H^2O^2$; puis la courbe rebrousse et remonte asymptotiquement vers l'axe des x. Les tensions de la vapeur d'eau émise par les solutions ne permettaient de prévoir aucune de ces circonstances.

« La formule $Q = \frac{23}{n^2}$ représente les chaleurs dégagées jusque vers $5{,}6 H^2O^2$. Elle est la même que pour la potasse, c'est-à-dire que *les premiers travaux accomplis dans la dilution des solutions concentrées de la potasse et de la soude sont les mêmes*, malgré la différence qui existe entre les chaleurs de dissolution des hydrates solides.

« Entre 5,6 H^5O^2 et 18,4, il faut ajouter à la formule un terme correctif tel que — 0,60. Au delà de ce point, le terme correctif $-\frac{33}{2n}$ suffit, et la formule finit même par se réduire à ce terme unique.

« Les volumes moléculaires occupés par $NaHO^2 + nH^2O^2$ manifestent une contraction croissante qui n'a pas encore atteint sa limite pour 200 H^2O^2. Cette contraction, plus grande que celle des solutions de potasse équivalente, est telle que le *volume des solutions étendues de soude est moindre que celui de l'eau* qu'elles remplacent. L'écart s'élève à — 5^{cc},9 environ, pour $NaHO^2 + 220 H^2O^2$. Au contraire, le volume moléculaire des solutions concentrées l'emporte sur celui de l'eau : l'excès est de + 11^{cc},5 dans les solutions saturées. Mais, dans ces circonstances mêmes, il y a contraction; en effet, la valeur ci-dessus est inférieure d'un tiers au volume de l'hydrate solide (18^{cc},8), d'après la densité trouvée par M. Filhol.

« Entre les volumes moléculaires d'une solution de potasse et de soude équivalente, la différence n'est pas constante ; mais elle s'écarte peu de 9 centimètres cubes, chiffre qui se retrouve à peu près dans la comparaison des volumes des hydrates solides, comme aussi des solutions équivalentes des chlorures, iodures, sulfates, azotates de potasse et de soude. En effet, les volumes moléculaires de ces solutions rapportées à l'équivalent de chaque sel diffèrent de 10 à 11 centimètres cubes environ; ce qui est également la différence entre les volumes respectifs des chlorures et des azotates solides de ces deux métaux.

« On pourrait exprimer l'ensemble de ces résultats d'une manière abrégée, en disant que le volume du potassium combiné surpasse celui du sodium de 10 centimètres cubes. Or le volume d'un équivalent (39 grammes) de potassium libre l'emporte de 21 centimètres cubes environ sur celui d'un équivalent (23 grammes) de sodium. Il résulte de cette comparaison que l'état moléculaire des deux éléments libres n'est pas comparable à celui des mêmes éléments combinés.

« J'ai déjà fait une remarque semblable pour les éléments halogènes; mais les trois éléments halogènes (chlore, brome, iode) occupent à peu près le même volume à l'état libre, contrairement aux métaux alcalins. Cependant ils s'en rapprochent dans leurs composés par ce fait, qu'il existe également une différence à peu près constante entre les volumes des combinaisons correspondantes de ces trois corps avec un même élément ou système d'éléments (1). »

Le tableau suivant, dressé par Dalton, représente la teneur en soude anhydre NaO, des lessives caustiques de soude, jusqu'à la densité 2,0 qui correspond à la lessive saturée :

Densité.	NaO pour 100.	Densité.	NaO pour 100.
2,00	77,8	1,56	41,2
1,85	63,6	1,50	36,8
1,72	53,8	1,47	34,0
1,63	46,6	1,44	31,0

(1) Berthelot, *Annales de chim. et phys.* [5], t. IV, p. 521.

Les déterminations de Tünnermann, Schiff et Gerlach sont résumées dans la table ci-dessous, qui indique les quantités de $NaHO^2$ et de NaO anhydre, correspondant à chaque densité (1) :

DENSITÉ DES LESSIVES DE SOUDE A 15 DEGRÉS, D'APRÈS SCHIFF ET GERLACH.

RICHESSE en centièmes.	SOUDE anhydre NaO — DENSITÉS.	SOUDE caustique $NaHO^2$ — DENSITÉS.	RICHESSE en centièmes.	SOUDE anhydre NaO — DENSITÉS.	SOUDE caustique $NaHO^2$ — DENSITÉS.
1	1,015	1,012	31	1,438	1,343
2	1,020	1,023	32	1,450	1,351
3	1,043	1,035	33	1,462	1,363
4	1,058	1,046	34	1,475	1,374
5	1,074	1,059	35	1,488	1,384
6	1,089	1,070	36	1.500	1,395
7	1,104	1,081	37	1,515	1,405
8	1,119	1,092	38	1,530	1,415
9	1,132	1,103	39	1,543	1,426
10	1,145	1,115	40	1,558	1,437
11	1,160	1,126	41	1,570	1,447
12	1,175	1,137	42	1,583	1,456
13	1,190	1,148	43	1,597	1,468
14	1,203	1,159	44	1,610	1,478
15	1,219	1,170	45	1,623	1,488
16	1,233	1,181	46	1,637	1,499
17	1,245	1,192	47	1,650	1,508
18	1,258	1,202	48	1,663	1,519
19	1,270	1,213	49	1,678	1,529
20	1,285	1,225	50	1,690	1,540
21	1,300	1,236	51	1,705	1,550
22	1,315	1,247	52	1,719	1,560
23	1,329	1,258	53	1,730	1,570
24	1,341	1,269	54	1,745	1,580
25	1,355	1,279	55	1,760	1,591
26	1,369	1,290	56	1,770	1,601
27	1,381	1,300	57	1,785	1,611
28	1,395	1,310	58	1,880	1,622
29	1,410	1,321	59	1,815	1,633
30	1,422	1,332	60	1,830	1,643

D'après Bineau, 1 partie de soude caustique exige 0,47 parties d'eau pour se dissoudre.

Une lessive de soude caustique d'une densité de 1,500, renfermant 36,86 pour 100 de monohydrate, bout vers 130 degrés.

(1) L. Gmelin's, *Handbuch der Chemie*, t. II, p. 133.

Les chaleurs spécifiques des dissolutions de soude ont été déterminées par M. Thomsen; il a trouvé les nombres suivants :

	Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids.	Chaleur spécifique moléculaire.	
$NaHO^2 + nH^2O^2$			
n=7 1/2........	0,847	148,2 ou 18n......	+13,2
15........	0,878	272,2.............	+2,2
30........	0,919	533.............	—7
50........	0,942	885.............	—15
100........	0,968	1781.............	—19
200........	0,983	3578.............	—22

Entre zéro et 100 degrés, la chaleur de dissolution varie de $+3^{Cal},2$ pour les solutions étendues de soude.

Propriétés chimiques. — Voici, d'après Thomsen et Beketoff, les chaleurs de formation de la soude caustique, depuis les éléments et depuis le protoxyde de NaO :

Composants.	État solide.	État dissous.
$Na + O + HO$	+ 67,8	+ 77,6
$Na + H + O^2$	+102,3	+112,6
$NaO + HO$	+17,75	+ 27,6

Quant aux hydrates secondaires ($NaHO^2 + nAq.$), leur formation est accompagnée d'un effet thermique représenté par ($+9^{Cal},8 - 1,41$).

En comparant ces divers nombres à ceux qui correspondent à la formation de la potasse, on voit, comme le fait observer Berthelot, que « les quantités dégagées par le potassium surpassent un peu celles que dégage le sodium, en formant les composés correspondants, mais l'écart s'élèverait seulement à « 4 ou 5 centièmes de la valeur totale. D'après les déterminations connues, cet « écart est bien moindre pour les métaux alcalins que pour les éléments halogènes. En outre, le métal qui dégage le plus de chaleur est celui dont l'équivalent est le plus élevé et le volume le plus considérable; tandis que les relations inverses existent entre les corps halogènes. »

La soude caustique, maintenue en fusion au contact de l'air, se transforme partiellement en peroxyde NaO^2 (Gay-Lussac et Thenard).

D'après les expériences de M. Raoult, « les dissolutions de soude absorbent, sous le même volume, moins d'ammoniaque que l'eau et, tant que ces dissolutions ne sont pas très concentrées, la différence est proportionnelle à la quantité de soude renfermée sous un volume constant.

« Le titre pour lequel les écarts se produisent est à peu près le même pour les dissolutions de soude que pour celles de potasse.

« Les dissolutions de potasse et de soude de même titre, mais assez éten-

dues pour suivre la loi précédente, ont le même coefficient d'absorption à l'égard de l'ammoniaque (1). »

En chauffant le soufre avec une lessive de soude, on obtient un liquide d'un brun rougeâtre qui renferme un polysulfure et un sulfite. Par la voie sèche, on obtient les mêmes produits; mais au rouge le pentasulfure est mêlé à du sulfate.

Les lessives bouillantes de soude donnent de même, au contact, du sélénium et du tellure, des séléniures et des tellurures.

L'action du chlore, à froid, sur les lessives de soude étendues donne un mélange d'hypochlorite et de chlorure :

$$Cl^2 + 2KO = ClO,KO + KCl.$$

Cette réaction dégage $+25^{Cal},31$ (Berthelot).

A chaud, avec des lessives concentrées, on obtient un mélange de chlorate et de chlorure; cette transformation correspond à un dégagement de $94^{Cal},2$, à partir du chlore et de l'alcali. Quant au changement de l'hypochlorite en chlorate qui s'accomplit à l'ébullition, on a :

$$3(ClO,NaO)\ \textit{dissous} = ClO^5,NaO\ \textit{dissous} + 2KCl,\ \text{dégage} + 18^{Cal},3.$$

Le brome donne naissance à un hypobromite et un bromure, ou à un bromate et un bromure, selon qu'on opère avec une lessive étendue ou concentrée. MM. Thomsen et Berthelot ont trouvé que

$$NaO + Br\ \text{à}\ 9^o\ \text{dégage} + 6^{Cal},0.$$

D'ailleurs, la formation de l'hypobromite dégage un peu plus de chaleur que celle du bromate, mais c'est la transformation finale du système initial en bromure et oxygène qui dégage le plus de chaleur (Berthelot).

L'iode, mis en suspension dans une lessive de soude où l'on fait passer un courant de chlore, forme de l'iodate de soude. Si l'on additionne la dissolution alcaline de soude caustique, et qu'on continue à faire passer le courant de chlore, il se dépose une poudre cristalline de periodate de soude (Langlois).

Chauffé avec une lessive de soude, le phosphore donne naissance à un dégagement d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, mêlé à un excès d'hydrogène.

Un mélange intime de soude caustique sèche et de charbon, chauffé au rouge vif, donne, comme on l'a vu, naissance à du sodium métallique. Cette réaction utilisée industriellement, paraît d'ailleurs conforme aux prévisions thermiques. Les travaux de M. Beketoff, que nous avons signalés plus haut, tendent, en effet,

(1) Il suffira donc de consulter le tableau numérique de la page 31 de l'article sur le POTASSIUM.

à démontrer que la réaction de l'oxyde de carbone sur l'oxyde de sodium anhydre NaO, est exothermique et correspond à un dégagement de $+2^{Cal},1$ auquel on doit ajouter la chaleur de combinaison de NaO et de CO^2 qui est égale à $+37^{Cal},64$.

La soude, quoique un peu moins puissante que la potasse, est néanmoins une base énergique, capable de neutraliser complètement les acides forts, en donnant des sels sans action sur le tournesol. Elle précipite tous les oxydes métalliques. Employée en excès, elle en redissout un certain nombre.

Quand on la calcine en présence de certains métaux, elle les oxyde, en même temps que le sodium est mis à nu. Quand l'oxyde formé est acide, il s'unit à la soude, et l'hydrogène de l'eau d'hydratation se dégage. On observe ce phénomène avec le zinc. Par contre, la soude en fusion ne paraît pas exercer d'action sensible sur le platine; on peut la chauffer au rouge pendant longtemps dans des creusets de ce métal sans les corroder profondément.

La soude peut remplacer la potasse dans la plupart des opérations de chimie organique, et notamment comme agent d'hydratation.

Cependant, il n'est pas inutile d'insister sur quelques différences notables dans l'action de ces deux réactifs, quand on les emploie comme agents d'oxydation :

1° Kolbe a reconnu que le phénol chauffé dans un courant d'acide carbonique avec de la soude, entre 220 et 250 degrés, se transforme en acide salicylique. Si l'on remplace la soude par la potasse, il se forme de l'acide salicylique entre 100 et 145 degrés ; mais, si on laisse le mélange s'échauffer jusqu'à 170-210 degrés, on n'obtient plus que de l'acide paroxybenzoïque.

2° Barth et Schrœder, en fondant le phénol avec six fois son poids de soude, l'ont transformé en phloroglucine, pyrocatéchine et résorcine. La réaction de la potasse sur le phénol est bien différente; elle donne naissance à un mélange d'acide oxybenzoïque, d'acide salicylique et de diphénol.

La fusion des acides aromatiques avec la soude donne des résultats non moins intéressants. C'est ainsi que l'acide benzoïque fondu avec huit à dix fois son poids de soude caustique donne un mélange de diphényle et de benzine. L'acide salicylique se comporte de même. L'acide dioxybenzoïque chauffé à 350 degrés avec la soude se transforme presque intégralement en résorcine.

Préparation. — On peut obtenir la soude caustique par un grand nombre de méthodes :

1° Dans les laboratoires, on a généralement recours à la décomposition du carbonate de soude par l'hydrate de chaux, en liqueur étendue. La dilution de la solution saline est indispensable à la réussite de l'opération : avec des liqueurs concentrées on réaliserait la transformation inverse.

La première de ces deux réactions est, en effet, exothermique si on la rapporte aux hydrates alcalins étendus et aux carbonates anhydres :

$$CO^3Na \textit{ anhydre} + CaHO^2 \textit{ dissous} = CO^3Na + NaHO \textit{ étendue} \dots \quad +2^{Cal},6.$$

Il en est de même de la seconde rapportée aux hydrates alcalins solides et aux sels anhydres :

$$CO^3Ca + NaHO^2 = CO^3Na + CaHO^2 \ldots\ldots\ldots + 6^{Cal},7.$$

Or, M. Berthelot a montré que les lessives alcalines concentrées renferment des hydrates, partiellement dissociés en eau et en soude caustique. C'est donc la chaleur d'hydratation de celle-ci qui fournit l'énergie nécessaire à la réaction inverse.

Il convient de dissoudre 3 parties de cristaux de soude dans 15 parties d'eau et d'ajouter peu à peu à la liqueur bouillante 1 partie de chaux éteinte délayée dans 3 parties d'eau. On arrête l'ébullition quand tout le carbonate de soude est caustifié et on achève l'opération comme on l'a indiqué pour la potasse (1).

D'après M. Scheurer-Kestner, il est impossible de retirer par simple lavage toute la soude contenue dans le dépôt du carbonate de chaux; celui-ci en retient des quantités sensibles à l'état soluble. La quantité d'alcali ainsi retenue peut s'élever à 4,56 et 4,75 de sodium pour 100 parties de dépôt. Cette action absorbante n'appartient pas d'ailleurs à l'hydrate de chaux, elle ne se manifeste qu'après une transformation en carbonate calcaire.

La soude ainsi obtenue porte le nom de *soude à la chaux*. Elle renferme les impuretés contenues dans les matières premières qui ont servi à la fabriquer. Il est facile de la purifier en la traitant par l'alcool qui ne dissout que l'alcali caustique et une trace de carbonate. L'évaporation de cette dissolution, conduite comme on l'a indiquée pour la potasse, fournit la *soude à l'alcool*.

H. Deacon recommande d'évaporer la lessive impure jusqu'au moment où il se sépare des cristaux de l'hydrate $NaHO^2$, d'abandonner au refroidissement, puis de recueillir les cristaux, et de les essorer.

2° On peut encore traiter une dissolution de sulfate de soude par une quantité rigoureusement équivalente d'eau de baryte. C'est le procédé de Schubert.

3° On a proposé d'attaquer le sodium par l'eau en prenant certaines précautions. Dans une grande capsule d'argent, refroidie extérieurement par un courant d'eau froide, on laisse tomber une goutte d'eau qu'on recouvre d'un morceau de sodium de 4 centimètres de côté; quand la réaction est terminée, on introduit progressivement dans la capsule de nouvelles gouttes d'eau avec des fragments de sodium, jusqu'à ce que le poids de métal consommé atteigne 500 grammes. Il n'y a plus alors qu'à évaporer la lessive sirupeuse et à la couler dans une lingotière, après l'avoir maintenue quelque temps en fusion ignée au rouge sombre (2).

Ce sont là des procédés de laboratoire. Industriellement on est parvenu à tirer partie des *lessives rouges* qui forment les eaux mères de la fabrication d'un sel de soude. Leur coloration est due à la présence du sulfure de fer et de matières organiques. Pour les en débarrasser, Tennant les évaporait et fondait le résidu avec du salpêtre. Gossage a obtenu la désulfuration des lessives par un

(1) Voy. l'article POTASSIUM, p. 36.
(2) Gmelin-Kraut's *Handbuch der Chemie*, t. II, p. 131.

courant d'air ; dans cette oxydation il se forme du sulfite et de l'hyposulfite de soude qu'on détruit par l'emploi de chlorure de chaux ; enfin, on concentre les lessives pour en séparer le carbonate. Les soudes ainsi obtenues étaient colorées en jaune par du ferrocyanure. Ralston est parvenu à les rendre blanches en les soumettant à une fusion ignée prolongée ; l'oxyde de fer provenant de la destruction du cyanure jaune se précipite au fond de la chaudière par le repos, et la soude décantée est tout à fait blanche. Pour achever de détruire le sulfure de sodium, on a recours, le plus souvent, à une insufflation d'air ou à l'addition de petites quantités d'azotate de soude. Nous n'insisterons pas sur ces opérations que M. Sorel a décrites avec beaucoup de détails au tome V de l'*Encyclopédie chimique*.

A Copenhague, on soumet à la calcination un mélange intime de cryolithe et de chaux éteinte. Il se forme ainsi du fluorure de calcium, de l'alumine hydratée, et de la soude qu'on sépare par lixiviation.

Signalons enfin quelques procédés ingénieux qui n'ont pas encore reçu la sanction de la pratique industrielle.

Hunter a observé que le sulfate de soude peut être caustifié par la chaleur sous une pression de 3 à 4 atmosphères. La densité la plus convenable pour la dissolution de sulfate est de 1,10. Il est indispensable de décanter la lessive sous pression, si l'on veut éviter la retransformation de la soude en sulfate.

Bachet est l'auteur d'un procédé basé sur la décomposition du sel marin par la litharge. On mêle 100 parties de litharge, 70 de sel et 50 de chaux, puis, après avoir broyé le mélange humecté à la meule, on le soumet à une pression de 150 livres par pouce carré. On fait passer le liquide qui s'écoule et qui renferme la soude caustique à travers de l'hydrate de chaux pour la débarrasser du chlorure de plomb. Cette lessive est enrichie par un nouveau traitement à la litharge et à la chaux. On parvient ainsi à transformer 40 à 50 pour 100 de sulfate en soude caustique. Le gâteau qui reste dans la presse est un mélange de chlorure et d'hydrate de plomb, de litharge et de chaux. En le calcinant à 180 degrés on transforme l'hydrate en litharge, puis le chlorure de plomb est ramené à l'état d'oxyde sous l'action d'un lait de chaux bouillant. Toute la litharge est ainsi régénérée et peut rentrer dans la fabrication.

Usages. — Les usages de la soude caustique dans les laboratoires sont trop connus pour qu'il soit utile de les énumérer. L'industrie en consomme des quantités énormes comme matière première de la fabrication des savons durs. Depuis quelques années elle a trouvé un nouveau débouché dans la fabrication des phénols (naphtols, résorcine, alizarine, etc.), par la méthode de Würtz, Kékulé et Dusart, qui consiste à fondre les dérivés sulfoconjugués de la naphtaline du phénol ou de l'anthraquinone avec de la soude caustique à des températures comprises entre 250 et 300 degrés. Enfin, M. Radisson Saint-Cyr a réussi à l'utiliser pour la transformation en acide palmitique de l'acide oléique qui jusqu'alors formait un résidu encombrant des stéarineries.

Hydrate $2(NaHO^2),7H^2O^2$.

Cet hydrate forme de grands cristaux orthorhombiques de 98 degrés, tronqués sur les arêtes aiguës. Ils sont vitreux, transparents et incolores. La présence du chlorure et du sulfate dans l'eau mère d'où ils se sont déposés n'en altère pas la pureté, propriété qui a été utilisée par Deacon pour la préparation de la soude pure (voy. p. 28).

Les cristaux d'hydrate fondent à 6 degrés en donnant une lessive caustique d'une densité de 1,405. Exposés pendant six semaines dans le vide sec, ils perdent 4 équivalents d'eau. Abandonnés à l'air humide, ils absorbent à la longue un peu d'eau, et se carbonatent rapidement.

L'hydrate $2(NaHO^2),7H^2O^2$ se dépose quand on refroidit les lessives concentrées de soude au voisinage de zéro. D'après Klas Lendroth, une lessive de soude impure ne donne pas de cristaux quand on l'expose à un froid de —16 degrés à —22 degrés. Par contre, une lessive de 1,375 de densité cristallise facilement quand on la refroidit au-dessous de zéro, à la condition d'éviter l'accès de l'acide carbonique de l'atmosphère.

Rüdorff a mesuré les abaissements des points de congélation des dissolutions de soude caustique. Il a trouvé qu'elle s'abaisse de 0°,509 par l'addition d'un gramme de l'hydrate NaHO,3HO dans 100 grammes d'eau. Toutefois, M. de Coppet ne pense pas comme Rüdorff qu'un pareil hydrate existe seul en dissolution; il est probable, d'après lui, que les liqueurs contiennent en même temps une certaine proportion de l'hydrate plus riche $2(NaHO),7H^2O^2$.

Ajoutons enfin que M. Berthelot admet l'existence dans les lessives de soude d'un certain nombre d'hydrates définis compris entre les limites $NaHO^2,3HO$ et $NaHO,6H^2O^2$. Cette opinion est fondée sur l'étude des tensions de vapeur, l'étude thermique des dissolutions, la précipitation du chlorure de sodium par les dissolutions de soude caustique. Ce point de vue a été traité avec des développements convenables au commencement du tome III de l'*Encyclopédie* (1).

PEROXYDE DE SODIUM.

NaO^2.

Propriétés. — Gay-Lussac et Thénard avaient conclu de leurs expériences que le peroxyde de sodium est un trioxyde. Davy avait confirmé ces conclusions; depuis, M. Vernon-Harcourt a été conduit, à la suite de nouvelles recherches, à envisager ce peroxyde comme un bioxyde NaO^2.

Le peroxyde de sodium est d'un blanc pur. Il jaunit par la chaleur comme les oxydes de zinc et d'étain, mais cette coloration disparaît par le refroidisse-

(1) Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 168 et suiv. — Voy. aussi *Encyclopédie chimique*, t. III, 1er cahier, p. 123, et 2e cahier, p. 30.

ment. A l'air il tombe lentement en déliquescence, puis se solidifie à la longue en passant à l'état de carbonate.

Il se dissout dans l'eau avec un dégagement de chaleur considérable. Cette dissolution est rapidement décomposée à l'ébullition avec effervescence, par suite de la mise en liberté de l'oxygène.

Les dissolutions de bioxyde de sodium, évaporées lentement sous une cloche, en présence d'acide sulfurique, abandonnent des cristaux tabulaires qui constituent l'hydrate :

$$NaO^2,8HO.$$

Ces cristaux perdent 6 HO quand on les expose dans une atmosphère sèche.

La présence d'un acide donne une stabilité plus grande à la dissolution du bioxyde de sodium. Neutralisée exactement par les acides puis évaporée, elle donne des sels de protoxyde.

Le bioxyde de sodium peut être fortement chauffé sans décomposition, dans une nacelle d'argent au milieu d'un courant d'azote. La masse fond et noircit, mais sans dégager d'oxygène. Après l'opération, on trouve que l'argent a été fortement attaqué et, en reprenant la masse par l'eau, il se sépare de l'oxyde d'argent formé d'après l'équation :

$$NaO^2 + Ag = NaO + AgO.$$

En présence de l'excès de bioxyde de sodium, l'oxyde d'argent se décompose immédiatement avec effervescence.

Quand on fait passer du soufre en vapeur sur le peroxyde de sodium, dans une atmosphère d'azote, il se forme de l'acide sulfureux, du sulfate de potasse et du polysulfure.

Les vapeurs d'iode se combinent au bioxyde de sodium avec dégagement d'oxygène. Le produit de la réaction est une masse blanche fusible, formée d'un mélange d'iodure et d'iodate :

$$6NaO^2 + 6I = 5NaI + NaIO^6 + 6O.$$

Sous l'action de la chaleur, le bioxyde de sodium absorbe l'oxyde de carbone en formant un carbonate :

$$NaO^2 + CO = NaCO^3.$$

L'acide carbonique décompose à chaud le bioxyde de sodium. Il y a formation de carbonate et dégagement corrélatif d'un équivalent d'oxygène :

$$NaO^2 + CO^2 = NaCO^3 + O.$$

Le protoxyde d'azote se combine avec le bioxyde de sodium vers son point de fusion. La moitié de l'azote se dégage, et l'oxgyène provenant de la décomposi-

tion du protoxyde forme de l'acide azoteux avec le restant de AzO. Finalement, on recueille de l'azotite de soude :

$$2NaO^2 + 4AzO = 2AzO^4Na + 2Az.$$

A partir de 150 degrés, le bioxyde de sodium absorbe entièrement le bioxyde d'azote, en formant du nitrate de soude qui reste en fusion à la température de l'expérience.

Préparation. — Gay-Lussac et Thénard l'ont obtenu en chauffant le sodium ou la soude caustique, dans une nacelle d'argent, au contact de l'air ou dans un courant d'hydrogène. Ils ont encore constaté qu'il se forme du bioxyde quand on calcine au rouge de l'azotate de soude.

H. Vernon-Harcourt l'a obtenu plus pur en opérant dans les mêmes conditions qui lui avaient permis de préparer le peroxyde de potassium. Le sodium était débarrassé de la pellicule d'oxyde qui le recouvre par filtration sous l'huile de naphte. La combustion du métal s'effectuait dans une coupelle d'argent placée dans un ballon à deux tubulures rempli d'air sec. On chauffe légèrement, le métal s'oxyde d'abord puis s'enflamme. Toutefois, les phénomènes d'oxydation sont moins frappants que ceux qu'on observe avec le potassium (1).

(1) Pour les détails de l'appareil, consultez le mémoire original, ainsi que la monographie du POTASSIUM, t. III de l'*Encyclopédie*, p. 20.

COMBINAISONS DU SODIUM AVEC LE CHLORE, LE BROME, L'IODE ET LE FLUOR.

CHLORURES DE SODIUM.

SOUS-CHLORURE DE SODIUM.

Na^2Cl.

Henri Rose a signalé la formation d'un sous-chlorure d'un gris bleu, quand on fond un mélange de sodium et de chlorure de sodium dans un courant d'hydrogène. La masse ainsi obtenue décompose l'eau en donnant de l'hydrogène, du chlorure de sodium et de la soude caustique.

Le sel gemme de Stassfurt doit probablement sa couleur bleue à la présence d'une petite quantité de sous-chlorure (W. Johnson).

CHLORURE DE SODIUM.

NaCl.

Propriétés. — Ce composé est généralement désigné sous les divers noms de *sel marin, sel gemme, sel commun, sel de cuisine, muriate de soude.*

Il cristallise dans le système cubique, quelquefois en octaèdres, mais le plus souvent en cubes qui s'accolent fréquemment entre eux en forme de trémies. D'après Mohr, les cubes qui se forment à la surface des solutions soumises à l'évaporation sont généralement opalescents ; mais on peut obtenir des cristaux vitreux et d'une limpidité parfaite, par le procédé suivant : On abandonne à l'évaporation spontanée, dans un vase ouvert, une dissolution saturée de sel marin, de façon à en déterminer la sursaturation ; dès que les premiers cristaux apparaissent, on couvre le vase, et on voit bientôt se former au fond un dépôt de cristaux transparents.

La dureté du chlorure de sodium est de 2. Sa densité est de 2,16 à 0° (Quincke), de 2,157 à 3°,9 (H. Schröder), de 2,204 (Ch. Deville), de 2,162 à 16 degrés (Stolba). La densité du sel fondu, puis soumis à un refroidissement rapide, est 2,125 ; elle atteint 2,150 quand on l'a refroidi lentement (Stas). Le poids spécifique du sel à son point de fusion est 1,612 (Quincke). La densité du sel gemme est 2,135 (Hunt), 2,195 à 4 degrés (Ch. Deville). De nombreux expérimentateurs ont trouvé d'autres nombres compris entre les limites extrêmes : 2,145 et 2,24.

Le chlorure de sodium est diathermane à un très haut degré. Il décrépite

quand on le chauffe, phénomène qui est dû à l'évaporation brusque de l'eau d'interposition. Il fond au rouge et possède déjà à cette température une tension de vapeur notable; aussi, d'après Stas, est il impossible de le fondre sans lui faire perdre de son poids.

Le sel marin impur, soumis à la fusion, puis refroidi, se prend en une masse cristalline. Quand il est pur, la surface du culot fondu est entièrement lisse, et présente un grand éclat; si on opère sur de grandes masses, la cassure elle-même n'est plus lamelleuse (Karsten).

Le chlorure de sodium possède une saveur franchement salée. A l'état de pureté, il n'est que faiblement hygroscopique, d'après Stas. Il n'absorbe à l'air humide que 0,5 à 0,6 pour 100 de son poids d'eau, qu'il perd ensuite quand on l'abandonne dans une atmosphère desséchée. Quand il a été fondu il ne change pas de poids à l'air humide (Karsten).

Gay-Lussac est le premier observateur qui ait cherché à déterminer rigoureusement la solulibité du chlorure de sodium dans l'eau, aux diverses températures. Il a trouvé les nombres suivants :

Température.	Chlorure dissous dans 100 parties d'eau.
13°,89	35,81
16°,90	35,88
59°,93	37,14
109°,73	40,38

La ligne de solubilité de ce chlorure, construite d'après ces nombres, n'est pas une ligne droite. Gay-Lussac a trouvé à zéro une solubilité un peu plus forte qu'à 13°,89.

Fuchs a prétendu au contraire que le chlorure de sodium est également soluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude, et il affirme que 100 parties d'eau en dissolvent 37 parties. D'après lui, l'erreur de Gay-Lussac proviendrait de ce qu'il a opéré sur du chlorure de sodium mêlé d'un peu de chlorure de magnésium. Ces assertions sont contredites par Poggiale, qui a obtenu des nombres se rapprochant de ceux qu'a indiqués Gay-Lussac.

Depuis, l'étude de cette question a été reprise par un grand nombre d'expérimentateurs :

Unger a trouvé que 1 partie de sel se dissout dans 2 parties d'eau à + 1 degré et dans 2,56 parties d'eau bouillante. D'après Kopp, il est soluble à 25 degrés dans 2,8 parties d'eau, et dans 2,738 à 18°,75 d'après Karsten. Ce savant représente la solubilité du sel marin par la formule suivante :

$$P = 26{,}519 + 0{,}0169559t + 0{,}0000901615t^2.$$

Récemment, M. Etard a proposé de substituer aux courbes de Gay-Lussac, représentant la quantité de sel qui peut se dissoudre dans 100 parties d'eau, d'autres courbes de solubilité exprimant la quantité de sel anhydre contenue dans 100 parties en poids de la solution. D'après ses expériences, la quantité

de chlorure anhydre contenue dans 100 parties de solution aux diverses températures est donnée par la formule

$$S = 26,4 + 0,0248t,$$

si 26,4 est la quantité de sel anhydre dissous à zéro. En prenant la solubilité à 120, 140, 160 degrés, la formule continue à s'appliquer ; la solubilité est toujours de 0,0248 pour 100 par chaque degré de température. Au-dessous de 0 la droite de solubilité s'altère, comme l'avait déjà constaté Gay-Lussac, et en prenant les solubilités à —5, —10, —15, —22 degrés, on constate qu'elles diminuent plus rapidement que ne l'indique la formule ci-dessus. Puis, à —21 degrés, on ne trouve que 23,5 pour 100 de sel dissous au lieu de 26 pour 100. Il est à remarquer que cette perturbation dans la solubilité du sel marin coïncide précisément avec l'existence de l'hydrate défini NaCl,4HO, qui subsiste dans tout l'intervalle de température correspondant à la déformation de la ligne de solubilité.

Enfin, M. de Coppet a publié en 1883 les résultats d'expériences d'une grande précision relatives à la solubilité des chlorures, bromures et iodures alcalins. Comme Gay-Lussac, il définit la solubilité de ces sels d'après la quantité qui peut s'en dissoudre dans 100 parties d'eau. Il a trouvé que la solubilité du chlorure de sodium est représentée par une ligne droite. Nous donnons ci-dessous le tableau dressé par ce savant, dont les observations confirment les nombres de Gay-Lussac, de Mulder, de Nordenskiold, de Paye et Keightley et de Schiff. Au-dessous de 20 degrés, les observations sont trop peu concordantes pour qu'il soit possible d'en déduire une table de solubilité. A partir de 20 degrés, les nombres théoriques ont été calculés à l'aide de la formule d'interpolation :

$$S = 34,359 + 0,0527t.$$

SOLUBILITÉ DU CHLORURE DE SODIUM

TEMPÉRATURE.	SOLUBILITÉ observée.	TEMPÉRATURE.	SOLUBILITÉ observée.
— 14,0	36,4	+ 3,6	35,79
— 14,0	32,5	5,3	35,94
— 13,8	32,15	13,75	35,8
— 6,25	34,22	13,89	35,81
— 5,95	34,17	14,45	35,94
0,0	35,7	15,0	35,87
0,0	35,50	15,6	35,76
0,0	35,71	16,90	36,26
0,0	35,7		

TEMPÉRATURE.	SOLUBILITÉ		DIFFÉRENCE.
	Observée.	Calculée.	
+ 20,0	35,9	35,41	— 0,49
20,85	35,63	35,46	— 0,17
25,45	35,90	35,68	— 0,22
25,5	36,10	35,70	— 0,40
38,55	36,52	36,39	— 0,13
44,5	36,20	36,70	+ 0,50
44,75	36,64	36,72	+ 0,08
52,5	37,04	37,13	+ 0,09
55,0	36,99	37,26	+ 0,27
59,75	37,31	37,51	+ 0,20
59,93	37,14	37,52	+ 0,38
70,0	38,10	38,85	+ 0,05
71,3	37,96	38,12	+ 0,16
74,45	37,96	38,28	+ 0,32
82,05	38,41	38,68	+ 0,27
86,07	38,47	38,93	+ 0,46
93,65	38,90	39,29	+ 0,39
101,7	40,76	39,72	— 1,04
108,4	41,20	40,07	— 1,13
108,5	39,40	40,08	+ 0,68
109,73	40,38	40,14	— 0,24

La solution de chlorure de sodium peut se sursaturer très facilement; c'est ce qui explique, d'après M. de Coppet, comment certains auteurs ont pu croire que la solubité de ce sel était la même à toutes les températures, et comment d'autres ont admis qu'elle était plus grande à zéro qu'à la température ordinaire.

Cette sursaturation des solutions de chlorure de sodium refroidies au-dessous de zéro a été constatée pour la première fois par Blagden en 1788. Schrœder

a obtenu une dissolution sursaturée à + 10 degrés centigrades, en filtrant une solution bouillante et saturée de sel marin et la laissant refroidir dans un vase dont l'orifice était bouché avec du coton.

M. de Coppet a observé la sursaturation de la solution de chlorure dans les circonstances suivantes : Une solution saturée à chaud a été refroidie dans un mélange réfrigérant en vase ouvert, et en présence d'un excès de chlorure de sodium solide. Pendant le refroidissement on agitait constamment avec un thermomètre. Il s'est fait un dépôt de sel au voisinage de zéro, puis la température s'étant abaissée à quelques degrés au-dessus du point de congélation normal (— 21°,5), la solution s'est prise tout à coup en une masse cristalline compacte, formée probablement de cristaux de l'hydrate NaCl,4HO.

Dans d'autres expériences, où la solution saturée à 100 degrés, était refroidie jusqu'à — 14 degrés centigrades, M. de Coppet constata la formation de cristaux transparents abondants. Cette cristallisation soudaine se produit encore quand on laisse se réchauffer la solution décantée jusqu'au voisinage de zéro. L'analyse de la solution a montré qu'elle contenait pour 100 parties d'eau, en chlorure de sodium anhydre :

36,4	parties	à	— 14°C.,	avant la cristallisation subite
32,5	—	à	— 14°C.,	après la cristallisation subite
35,7	—	à	0°,	après la cristallisation subite.

Les deux derniers nombres se rapportent à la solubilité de NaCl anhydre à — 14 degrés et à zéro. Quant au premier chiffre, il correspond évidemment à la solubilité de l'hydrate NaCl,4HO.

D'aprés Moller, la solubilité du chlorure de sodium est légèrement accrue par une pression de 20 à 40 atmosphères. Une dissolution saturée, abandonnée à l'air, absorbe de l'humidité ; par contre, quand on la maintient dans l'air sec, elle perd de l'eau et se sursature.

M. Berthelot a trouvé que le chlorure de sodium dissous à la température de + 86 degrés, dans le rapport NaCl + 15 HO, absorbe environ — 0,090. La chaleur absorbée par cette même dissolution à la température de + 15 degrés est à peu près neuf fois aussi considérable et voisine de — 0,800. Cette diminution de la chaleur de dissolution du chlorure de sodium avec la température concorde avec la variation U—V déduite des mesures des chaleurs spécifiques. D'après cela, il est probable que le point d'inversion, correspondant à la température où la chaleur de dissolution deviendrait nulle, est situé au voisinage de 100 degrés.

Le mélange de 36 parties de chlorure de sodium avec 100 parties d'eau produit un abaissement de température de 2°5 (Rüdorff). En mêlant 20 parties de sel et 80 parties d'eau vers 16 à 18 degrés, Bischof a constaté un abaissement de 2 degrés.

Les solutions de sel marin soumises à un refroidissement intense se congèlent et la glace qui se sépare contient d'autant plus de sel que la dissolution est plus concentrée (Parrot, Karsten). Blagden admettait que l'abaissement du

point de congélation est proportionnel à la quantité de sel dissous. Rüdorff a conclu de ses expériences que le rapport de l'abaissement du point de congélation au poids de matière dissous dans 100 grammes d'eau est une constante h = 0°,6, quand M est inférieur à 14. Pour les dissolutions plus concentrées, le rapport augmente en même temps que le poids de sel dissous. Cependant on ne trouve un rapport constant h = 0°,342 que si l'on admet que le sel existe en dissolution à l'état d'hydrate NaCl,4 HO. M. de Coppet admet le nombre 34 comme représentant l'abaissement moléculaire du chlorure de sodium; M. Raoult adopte le nombre 35,1.

Le point de congélation de la dissolution saturée correspond à —21 degrés. C'est la température qu'on réalise en mélangeant 33 parties de sel marin avec 100 parties de neige refroidie à —1° (Rüdorff).

Le tableau suivant, dû à Karsten, indique les points de congélation des solutions de sel marin à divers états de concentration :

NaCl pour 100	2	4	6	8	10	12
Point de congélation....	—1°,32	—3°,024	—4°,52	—5°,99	—7°,44	—8°,88
NaCl pour 100.........	16	20	22	24	26	
Point de congélation....	—11°,69	—14°,44	—15°,78	—17°,11	—18°,42	

Une dissolution de sel marin saturée à 107°9, et renfermant 29,5 pour 100 de sel (ou 41,84 NaCl dissous dans 100 grammes d'eau), bout à 108°,99 (Karsten). Voici quelques nombres donnés à ce sujet par divers auteurs :

	Gay-Lussac.	Legrand.	Griffith.	Kremers.
Quantité de NaCl dissous dans 100 p. d'eau.	41,42	40,38	42,9	saturée
Point d'ébullition	108°,2	109°,73	106°,8	109°

La densité d'une dissolution de sel marin à 15 pour 100, vers 15 degrés, est de 1,109 (Francœur), 1,106 (Soubeiran), 1,107 (Coulier), 1,111 (Baudin). Le poids spécifique de la dissolution saturée est de 1,20715 à 15 degrés (Michel et Kraft), de 1,2046 à 17°5 (Karsten). Le tableau suivant, dressé par Gerlach donne les densités des dissolutions de chlorure de sodium à divers états de concentration :

DENSITÉ DES DISSOLUTIONS DE CHLORURE DE SODIUM A 15 DEGRÉS.

NaCl pour 100.	DENSITÉ.	NaCl pour 100.	DENSITÉ.	NaCl pour 100.	DENSITÉ.	NaCl pour 100.	DENSITÉ
1	1,00725	8	1,05851	15	1,11146	22	1,16755
2	1,01450	9	1,06593	16	1,11938	23	1,17580
3	1,02174	10	1,07335	17	1,12730	24	1,18404
4	1,02899	11	1,08097	18	1,13523	25	1,19228
5	1,03624	12	1,08859	19	1,14315	26	1,20098
6	1,04366	13	1,09622	20	1,15107		
7	1,05108	14	1,10381	21	1,15931		

Karsten a obtenu des nombres un peu plus faibles :

NaCl pour 100.....	5	10	15	20	25
Densité..........	1,035547	1,072550	1,110482	1,149653	1,190371

Erkman a donné la règle suivante pour calculer la richesse de l'eau de mer en chlorure de sodium d'après sa densité à 15 degrés: il suffit de multiplier les 4 premières décimales du nombre qui exprime cette densité par le facteur 0,013.

M. Margueritte a constaté que l'acide chlorhydrique précipite les solutions de chlorure de sodium : en faisant passer un courant de HCl jusqu'à refus dans la dissolution saline, on en sépare tout le chlorure de sodium à quelques millièmes près, tandis que dans les mêmes conditions le chlorure de potassium n'est précipité que difficilement.

Les solutions concentrées de soude caustique précipitent également la dissolution saturée de chlorure de sodium ; ce phénomène cesse dès que la dilution de la lessive de soude dépasse la limite $NaHO^2 + 4\,H^2O^2$ (Berthelot).

L'acide sulfurique étendu et l'acide azotique concentré déterminent un abondant précipité dans les solutions saturées de sel marin (Karsten).

Le chlorure de sodium est insoluble dans l'acide carbonique liquide (Cailletet).

Le chlorure de sodium est insoluble dans l'alcool absolu. L'alcool aqueux en dissout des quantités d'autant plus grandes qu'il est lui-même plus étendu. Gérardin a constaté que la solubilité du sel dans un mélange d'eau et d'alcool est proportionnelle à la température ; le tracé graphique donne une ligne droite. Voici les nombres obtenus par ce savant pour l'alcool à 53 degrés centésimaux ($D = 0,9282$) :

Température....	4°	10°	13°	23°	32°	33°	44°	51°	60°
Solubilité.......	10,9	11,1	11,43	11,9	12,3	12,5	13,1	13,8	14,1

R. Wagner a trouvé pour l'alcool à 75 degrés centésimaux :

Température.........	14°	15°,2	38°	71°,5
Solubilité...........	0,661	0,700	0,736	1,033

et pour l'alcool à 95 degrés centésimaux :

Température.........	15°	77°,25
Solubilité...........	0,174	0,171

Les chaleurs spécifiques et les chaleurs moléculaires des dissolutions aqueuses de chlorure de sodium, à divers états de concentration, ont été déterminées par M. Marignac. Il a trouvé les nombres suivants :

Formule.	Chaleurs spécifiques.			Chaleurs moléculaires.			Températures.
—	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	—
Na^2Cl^2....	0,8760	0,9280	0,9596	891	1779	3566	16-20
	0,8779	0,9304	0,9623	893	1783	3577	22-52

La chaleur spécifique du chorure solide, rapportée à l'unité de poids, est 0,214; rapportée au poids équivalent, elle est égale à 12,5; le calcul indique 13,1.

Chlorure de sodium hydraté NaCl,4HO. — La formation d'un hydrate cristallisé dans les solutions concentrées de chlorure de sodium a été constatée pour la première fois en 1793 par Lowitz, puis confirmée par Fuchs et Nölle. Plus récemment, Ehrenberg et Frankenheim, en observant au microscope l'évaporation de quelques gouttes d'une dissolution d'eau salée, à la température de 15 degrés, ont observé la formation passagère de tables hexagonales de l'hydrate NaCl + 4 HO. En prolongeant l'évaporation, on voit bientôt apparaître quelques cubes de sel anhydre; ces cubes se développent rapidement aux dépens de l'hydrate qui disparaît bientôt.

Les cristaux de l'hydrate NaCl + 4 HO se présentent sous la forme de tables hexagonales limpides, appartenant au système monoclinique, et isomorphes avec le bromure et l'iodure de sodium hydratés (Mitscherlich).

Ils se liquéfient aux environs de zéro, d'après M. de Coppet, et non vers — 8 degrés comme l'affirme Mitscherlich. A une température inférieure à — 10 degrés, ils deviennent efflorescents et se désagrègent à l'air sec en une fine poussière formée de cubes de NaCl anhydre. Cette curieuse observation de Fuchs montre que les sels réputés déliquescents, deviennent efflorescents quand on les expose à l'air sec, à une température suffisamment basse.

D'après M. de Coppet, l'hydrate NaCl,4HO se décompose immédiatement, à la température ordinaire, en cristaux cubiques anhydres et en eau, au contact de la plus petite parcelle de chlorure de sodium ordinaire. Souvent aussi cette décomposition se produit sans cause apparente. Cependant, les expériences de l'auteur tendent à prouver que l'hydrate ne se décompose pas au contact du chlorure de sodium ordinaire, à des températures inférieures à zéro.

Rüdorff avait conclu de ses expériences sur l'abaissement du point de congélation des dissolutions de chlorure de sodium que, jusqu'à — 9 degrés environ (point de congélation de la dissolution à moins de 15 pour 100), le chlorure de sodium préexiste en dissolution à l'état anhydre; mais que, au-dessous de — 9 degrés, il s'y trouve combiné avec 4 équivalents d'eau d'hydradation.

M. de Coppet a montré que les nombres de Rüdorff ne s'accordent pas avec cette manière de voir, qui est également contredite par les expériences de Ehrenberg et Franckenheim. D'après M. de Coppet, la dissolution de NaCl contient probablement (à la température de sa congélation et de son maximum) un *mélange* soit de sel anhydre et de sel hydraté, soit de deux hydrates ; mais il est impossible de fixer la composition de ces hydrates d'après les nombres obtenus. L'hypothèse la plus vraisemblable consiste à admettre l'existence simultanée dans la dissolution des hydrates $NaCl,2H^2O^2$ et $NaCl,3H^2O^2$.

Propriétés chimiques. — Chauffé avec du potassium, le chlorure de sodium se décompose en sodium libre et en chlorure de potassium (Davy).

Fondu en présence du soufre, il s'y combine partiellement en formant du sulfure de sodium (A. Vogel). Cette assertion est contredite par Karsten. Quand

on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sur du sel marin fondu, il se forme du sulfate de soude; la réduction est facilitée par la présence de la vapeur d'eau (Kingzett).

L'acide sulfurique décompose le chlorure de sodium avec production d'acide chlorhydrique et de sulfate ou de bisulfate de potasse. On observe une réaction du même ordre quand on remplace l'acide sulfurique par un mélange d'air et d'acide sulfureux (Hargreaves). La réaction a lieu vers 400 degrés.

En chauffant au rouge un mélange de sulfate de fer et de chlorure de sodium, on obtient un abondant dégagement de chlore, accompagné de la formation de sulfate de soude (Barreswill).

L'acide sulfurique anhydre, mélangé d'air ou d'oxygène, réagit au rouge sur le chlorure de sodium avec production de sulfate de soude et dégagement de chlore (Deacon).

Le chlorure de sodium, fondu avec la silice en présence de la vapeur d'eau, est décomposé lentement avec production de silicate alcalin et dégagement d'acide chlorhydrique (Gay-Lussac et Thénard). L'alumine se comporte comme la silice; en présence de l'air sec, elle produit un dégagement de chlore. L'acide borique et le borax donnent naissance à des phénomènes du même ordre (Delalande et Prudhomme); dans l'air sec, il n'y a qu'un dégagement de chlore très lent; mais, en faisant passer sur le mélange de silice et de chlorure, de l'oxygène mêlé à de l'acide chlorhydrique, il y a régénération continue du chlorure et dégagement abondant de chlore.

D'après M. Gorgeu, lorsqu'on chauffe un mélange d'argile ordinaire et de sel marin ou de chlorure de potassium, il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance au rouge sombre; si l'on continue l'action de la chaleur en présence de la vapeur d'eau, la décomposition du chlorure atteint une proportion notable; si l'on fait usage d'argile anhydre et que l'on opère la calcination dans un courant d'air sec, on obtient un abondant dégagement de chlore.

Le bicarbonate de magnésie et le bicarbonate d'ammoniaque déterminent dans la solution concentrée de sel marin la formation d'un précipité de carbonate de soude. Cette réaction a été utilisée pour la préparation industrielle du carbonate de soude par Schlœsing et Rolland, Solvay, Weldon, etc.

Les solutions d'azotate d'ammoniaque, mêlées aux solutions de sel marin, donnent lieu à une double décomposition. La litharge employée en excès les transforme en lessives alcalines, tandis que le plomb passe à l'état d'oxychlorure; cette réaction, signalée par Scheele, est favorisée par la présence de l'hydrate de chaux, Bachet l'a appliquée à la préparation de la soude (voy. p. 29).

D'après Schultz-Sellack, le chlorure de sodium sec absorbe l'acide sulfurique, en se transformant d'abord en une bouillie, puis en une masse cristalline grenue renfermant à peu près $NaCl(SO^3)^4$.

Le chlorure de sodium sec absorbe deux fois son volume d'acide chlorhydrique gazeux à la température ordinaire, sans qu'il y ait dégagement d'hydrogène. Ce chlorhydrate de chlorure est décomposé par l'eau, parce que la chaleur d'hydratation de HCl est supérieure à la chaleur de formation du chlorhydrate de chlorure alcalin (Berthelot).

Préparation. — Bien que le chlorure de sodium puisse s'obtenir par l'action du chlore sur le sodium et de l'acide chlorhydrique sur le carbonate de soude et de la soude caustique, on préfère, dans les laboratoires, purifier le sel brut provenant des eaux de la mer ou des mines de sel gemme. L'extraction industrielle du chlorure a été traitée d'une façon très complète par M. Sorel dans son beau livre consacré aux industries chimiques (1).

Le sel marin renferme d'ordinaire du chlorure de magnésium, du sulfate de magnésie, du sulfate de soude, du sulfate de chaux et du chlorure de potassium. On l'en débarrasse, en neutralisant sa dissolution bouillante par le carbonate de soude, filtrant la liqueur et la saturant par l'acide chlorhydrique. L'évaporation de la dissolution donne des cristaux de chlorure de sodium à peu près pur, le bromure et l'iodure de sodium restant dans l'eau mère (Fuchs).

Stas a obtenu le chlorure de sodium chimiquement pur par le procédé suivant :

On soumet le sel gemme à six cristallisations successives, on fait digérer les cristaux avec de l'alcool à 65 degrés centésimaux additionné de chlorhydrate de chlorure de platine, de façon à ne dissoudre que les deux tiers de la masse. La solution alcoolique est décantée, et l'on y verse du sel ammoniac, afin de précipiter la silice; on évapore à siccité et l'on fond le résidu. Le sel ainsi purifié renferme encore de la silice dont on se débarrasse comme on l'a indiqué à propos du chlorure de potassium.

BROMURE DE SODIUM.

$NaBr$.

Propriétés. — Le bromure de sodium, obtenu en refroidissant ses dissolutions à une température inférieure à 30 degrés, est anhydre et cristallise en cubes. Par refroidissement à une température plus basse, on obtient des prismes de l'hydrate $NaBr,4HO$, sur lequel nous reviendrons plus loin.

La densité des cubes est 3,079 (Kremers), 3,198 (Favre et Valson), 2,952 (H. Schiff); d'après Quincke, elle est de 3,079 à zéro, et de 2,448 au point de fusion.

Le bromure de sodium est neutre; il possède une saveur plutôt alcaline que salée (O. Henry), et fond au rouge.

Il est plus soluble dans l'eau que le chlorure de sodium. Il peut donner des dissolutions sursaturées par rapport à la limite de solubilité de l'hydrate, quand on l'évapore à une température inférieure à 50 degrés, à l'abri du contact des poussières de l'air. Au-dessous de 50 degrés, il importe donc, d'après les expériences de M. de Coppet, de distinguer entre la solubilité du bromure de sodium anhydre et celle de l'hydrate. Le bromure de sodium, sous ses deux états, possède en effet des solubilités différentes, phénomène analogue à celui que Lœwel a constaté pour les deux hydrates de sulfate de soude.

(1) Voy. *Encyclopédie chimique*, t. V, 1er fascicule.

Le tableau suivant contient les résultats des observations de M. de Coppet sur la solubilité du sel anhydre :

SOLUBILITÉ DU BROMURE DE SODIUM ANHYDRE.

TEMPÉRATURE.	SOLUBILITÉ Observée.	SOLUBILITÉ Calculée.	DIFFÉRENCE.
44,1	115,6	115,1	— 0,5
51,5	116,2	115,9	+ 0,3
55,1	116,8	116,3	— 0,5
60,3	117,0	116,8	— 0,2
64,5	117,3	117,3	0,0
74,5	118,4	118,3	— 0,1
80,5	118,6	119,0	+ 0,4
86,0	118,8	119,6	+ 0,8
90,5	119,7	120,1	+ 0,4
97,2	119,9	120,8	+ 0,9
100,3	120,6	121,1	+ 0,5
110,6	122,7	122,2	— 0,5
114,3	124,0	122,6	— 1,4

La formule d'interpolation est :

$$S = 110,34 + 0,1075\,t.$$

La dissolution de NaBr dans 200 H^2O^2 environ absorbe — $0^{Cal},3$ (Berthelot), — $0^{Cal},2$ (Thomson).

D'après Rüdorff, le point de congélation des solutions de bromure de sodium est abaissé de 0°,216 pour chaque gramme de l'hydrate NaBr,8HO. M. de Coppet admet que ces dissolutions renferment, à la température de leur congélation, l'hydrate NaBr,6HO, et que l'abaissement correspondant à 1 gramme de cet hydrate est de 0°,216.

La dissolution saturée de bromure de sodium bout à 121 degrés (Kremers).

Le tableau suivant représente, d'après Kremers et Gerlach, les densités de dissolutions de concentrations différentes vers 15 degrés :

KBr pour 100.	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Densité......	1,040	1,080	1,125	1,174	1,226	1,281	1,344	1,410	1,483	1,565.

Le bromure de sodium est un peu soluble dans l'alcool (6 parties de sel se dissolvent dans 100 parties d'alcool à 90 degrés).

M. Marignac a déterminé la chaleur spécifique et la chaleur moléculaire de

dissolutions aqueuses de bromure de sodium, à divers états de concentration :

Formule.	Chaleur spécifique.			Chaleur moléculaire.			Température.
—	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	—
Na^2Br^2	0,8092	0,8864	0,9388	895	1778	3578	20,52

D'après Regnault, la chaleur spécifique du bromure solide, rapportée à l'unité de poids, est 0,138. Rapportée au poids équivalent, elle est égale à 14,1; le calcul, d'après la somme des chaleurs spécifiques des éléments, indique 13,5.

M. Berthelot a constaté que « le bromure de sodium sec absorbe le gaz bromhydrique, avec formation d'un bromhydrate, et le composé produit est décomposé par le mercure avec dégagement d'hydrogène, réaction que ne produisent ni le bromure de sodium ni le gaz bromhydrique dans les mêmes conditions... Le volume apparent du gaz absorbé s'élève à $2^{cc},0$, le volume du sel étant $0^{cc},32$. On voit que le volume absorbé représente six à sept fois le volume du sel. » L'absorption ne peut aller plus loin, par suite d'une décomposition secondaire du bromhydrate de bromure de sodium par le mercure. Cette attaque du mercure, qui n'a lieu ni avec le sel ni avec le gaz bromhydrique pris séparément, caractérise la formation du bromhydrate de bromure de sodium.

M. Thomsen a trouvé pour la chaleur de formation du bromure de sodium les nombres suivants :

Br. gazeux.		Br. liquide.	
Sel solide.	Sel dissous.	Sel solide.	Sel dissous.
—	—	—	—
$+ 90^{Cal},7$	$+ 90^{Cal},4$	$+ 86^{Cal},7$	$+ 86^{Cal},4$

Hydraté KBr,4HO. — Ce composé se dépose en prismes clinorhombiques des dissolutions saturées à chaud et refroidies au-dessous de 50 degrés. On a vu plus haut qu'à l'abri de l'air on peut obtenir, jusque vers 30 degrés, des cristaux cubiques de sel anhydre. L'eau mère est alors saturée et peut donner spontanément, ou au contact d'une parcelle de l'hydrate, une abondante cristallisation de KBr,4HO.

Cet hydrate fond vers 50 degrés, en laissant un résidu de sel anhydre. Sa chaleur de formation depuis l'eau liquide est de $+ 4^{Cal},15$, depuis l'eau solide de $+ 1^{Cal},3$ (Berthelot).

Le tableau ci-joint contient les observations de M. de Coppet sur la solubilité du sel hydraté :

SOLUBILITÉ DU BROMURE DE SODIUM HYDRATÉ : NaBr, 4HO.

TEMPÉRATURE.	SOLUBILITÉ observée.	TEMPÉRATURE.	SOLUBILITÉ observée.
— 21,3	71,00	35,2	101,9
— 6,5	76,60	39,7	105,1
0,0	78,85	40,0	106,4
0,0	79,75	40,1	106,0
+ 3,7	81,53	40,5	106,4
4,0	82,29	41,7	107,4
12,7	86,10	44,9	110,8
13,15	86,20	45,0	110,8
22,8	92,36	45,25	110,6
23,1	92,60	46,2	111,8
23,3	92,15	46,7	111,8
24,7	93,86	47,75	113,6
25,1	94,10	47,8	113,5
25,3	94,60	48,3	114,5
25,85	94,48	48,5	114,3
26,4	94,82	48,5	114,4
29,6	97,58	48,85	114,5
29,8	97,04	49,2	115,2
32,6	99,38	49,3	115,0
34,5	101,1	49,8	115,8
34,6	101,1		

Préparation. — 1° On peut obtenir le bromure de sodium en saturant une lessive de soude ou une dissolution de carbonate sodique par l'acide bromhydrique aqueux.

2° M. O. Henry recommande de le préparer en faisant bouillir une dissolution de carbonate de soude avec du bromure de fer, jusqu'à ce que le résidu ait pris une couleur brune. La liqueur, filtrée et évaporée, donne des cristaux de bromure de sodium pur.

3° On peut encore, d'après cet auteur, faire la double décomposition entre le bromure de calcium et le carbonate ou le sulfate de soude :

4° On verse goutte à goutte du brome dans une lessive de soude caustique jusqu'à légère coloration. Il se forme ainsi un mélange de bromate et de bromure qu'on évapore à sec, et qu'on calcine afin de détruire le bromate. On redissout le résidu dans l'eau et l'on sature avec précaution la petite quantité d'alcali libre avec une dissolution étendue d'acide bromhydrique. Il ne reste plus qu'à évaporer la liqueur filtrée pour obtenir le brome cristallisé.

Lowig recommande, pour transformer le bromate en bromure, de faire passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur provenant de l'action du brome sur la lessive de soude. Par l'ébullition, on chasse l'excès d'hydrogène sulfuré et l'on rassemble le soufre ; la liqueur filtrée, puis soigneusement neutralisée, est concentrée par l'évaporation

5° Stas décompose le bromate de soude par une forte calcination dans une capsule de porcelaine (le platine est attaqué). Le résidu dissous dans l'eau est additionné de bromure d'ammonium. On évapore, on calcine pour chasser le sel ammoniacal, et finalement on fond le bromure de sodium dans un creuset de platine. La silice se rassemble en un grumeau qu'on enlève avec un fil de platine.

IODURE DE SODIUM.

NaI.

Sel anhydre. — L'iodure de sodium, obtenu par évaporation de sa solution aqueuse entre 40 et 50 degrés, cristallise en forme de cubes (Mitscherlich). Ces cristaux sont anhydres : ils fondent plus difficilement que l'iodure de potassium; par refroidissement de la matière en fusion, on obtient une masse rayonnée, à éclat perlé. La volatilité de l'iodure de sodium est intermédiaire entre celle de l'iodure de potassium et celle du sel marin. Sa densité est 3,45 (Filhol); 3,654 (Favre et Valson).

La solubilité de l'iodure de sodium anhydre est plus grande que celle du bromure correspondant. Il faut distinguer, comme pour ce dernier, entre la solubilité du sel anhydre et celle de la modification hydratée. Le tableau suivant résume les observations de M. de Coppet :

SOLUBILITÉ DE L'IODURE DE SODIUM ANHYDRE NaI.

TEMPÉRATURE.	SOLUBILITÉ Observée.	SOLUBILITÉ Calculée.	DIFFÉRENCE.
64,7	294,5	289,9	— 4,6
71,3	294,4	292,6	— 1,8
74,1	295,3	293,7	— 1,6
81,6	296,8	296,7	— 0,1
86,4	298,3	298,6	+ 0,3
92,4	300,2	301,0	+ 0,8
97,1	300,3	302,8	+ 2,5
101,7	302,5	304,7	+ 2,2
110,7	306,2	308,2	+ 2,0
124,7	317,5	313,8	— 3,7
132,5	317,3	316,9	— 0,4
138,0	319,2	319,2	— 0,0

La formule d'interpolation est :

$$S = 264,19 + 0,3978\, t.$$

La dissolution de NaI dans $200 H^2O^2$ dégage + 1,3 (Berthelot), + 1,2 (Thomsen).

Rüdorff admet que les dissolutions d'iodure de sodium renferment, au voisinage du point de congélation, l'hydrate NaI,8 HO ; le point de congélation de ces solutions est retardé de 0°,152 par chaque gramme de l'hydrate dissout. D'après M. de Coppet, ces dissolulions contiendraient l'hydrate NaI,6 HO, dont chaque gramme produirait un abaissement de 0°,170.

Une dissolution saturée d'iodure de sodium bout à 141 degrés. Voici les densités de solutions diverses, d'après Gerlach et Kremers :

NaI p. 100.	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Densité...	1,040	1,082	1,128	1,179	1,234	1,294	1,360	1,432	1,510	1,60	1,70	1,81

L'iodure de sodium se dissout assez bien dans l'alcool (8 parties de sel sont solubles dans 100 parties d'alcool à 90 degrés).

M. Marignac a déterminé la chaleur spécifique et la chaleur moléculaire des dissolutions aqueuses d'iodure de sodium à divers états de concentration :

Formule.	Chaleur spécifique.			Chaleur moléculaire.			Température.
—	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	—
K^2I^2..	0,7490	0,8499	0,9174	899	1785	3578	20,51

D'après Regnault, la chaleur spécifique de l'iodure solide, rapportée à l'unité de poids, est 0,087 ; rapportée au poids équivalent, elle est égale à 13,0 ; le calcul indique 13,6.

La formation de NaI, depuis l'iode gazeux, dégage + 85^{Cal},4 pour le sel solide et + 80^{Cal},1 pour le sel dissous ; depuis l'iode solide ces quantités de chaleur sont respectivement égales à = 80^{Cal},0 et + 70^{Cal},1 (Thomsen et Berthelot).

Berzelius a observé que l'iodure de sodium, maintenu en fusion au contact de l'air, perd un peu d'iode, en même temps qu'il acquiert une odeur et une saveur alcalines. Il y a là un phénomène du même ordre que celui qu'on a signalé pour l'iodure de potassium quand on le chauffe à l'air. L'énergie auxiliaire, due à la formation d'un iodate alcalin, préside sans doute à cette décomposition partielle (Berthelot).

Chauffé à l'air avec du charbon, l'iodure de sodium subit une décomposition profonde ; la plus grande partie de l'iode se dégage et le produit de la calcination renferme beaucoup de carbonate de soude.

Conservés dans des vases renfermant de l'air, les cristaux d'iodure se colorent en rose, par suite de la formation de carbonate, ainsi que de petites quantités de polyiodure.

Hydrate NaI,4 HO. — Cet hydrate prend naissance quand on fait cristalliser les solutions d'iodure à la température ordinaire. Il se dépose en gros prismes, limpides, orthorhombiques (Mitscherlich), d'une densité de 2,448 (Favre et Valson). Ces cristaux fondent vers 65 degrés, en laissant un résidu de sel anhydre. Ils sont efflorescents à l'air sec. Exposés à l'air humide, ils tombent

en déliquescence comme le sel anhydre. Ils s'altèrent moins rapidement que ce dernier, quand on les conserve dans des vases bouchés renfermant de l'air.

La dissolution de cet hydrate dans $200H^2O^2$ absorbe — $4^{Cal},0$ (Berthelot). On déduit sa chaleur de formation à l'état cristallisé; elle est de + 5,3, l'eau étant liquide, et + 2,5, l'eau solide (Berthelot).

Le tableau suivant contient les observations de M. de Coppet sur la solubilité de cet hydrate :

SOLUBILITÉ DE L'IODURE DE SODIUM HYDRATÉ $NaI,2H^2O$.

TEMPÉRATURE.	SOLUBILITÉ observée.	TEMPÉRATURE.	SOLUBILITÉ observée.
— 17,25	149,3	20,55	179,3
— 5,4	155,2	25,9	185,7
0,0	158,6	29,6	190,2
0,0	159,7	36,6	200,6
0,0	158,7	40,0	208,3
3,15	162,6	41,6	208,7
4,95	163,7	45,15	216,1
12,5	173,7	50,3	228,4
12,6	169,3	55,5	242,4
14,0	173,0	60,0	256,4
14,1	174,4	60,35	259,5
20,0	178,6	64,55	275,4

L'auteur a déduit de ces observations une table d'interpolation graphique (1).

La solution de l'hydrate $NaI,2H^2O^2$, saturée à — 17°,25, a cristallisé subiment à — 14 degrés. Les cristaux déposés avaient pour composition NaI,10 HO.

Une solution saturée de l'hydrate NaI,10 HO à — 15°,2 contenait 132 parties de sel anhydre pour 100 d'eau.

Préparation. — On ne peut combiner directement l'iode avec le sodium (Merz et Weith).

L'iodure de sodium s'obtient par les procédés qui ont été décrits à propos de la préparation de l'iodure de potassium (2). Toutefois, la méthode qui consiste à calciner au rouge l'iodate de soude ne fournit qu'un produit très impur.

Stéphani recommande de diviser en deux parties égales une lessive de soude caustique. On dissout de l'iode dans la première portion jusqu'à ce qu'elle commence à se colorer; on y ajoute un poids d'iode égal au premier, puis on y verse la seconde partie de la lessive, préalablement saturée d'acide sulfureux.

Une autre méthode consiste à décomposer une dissolution d'iodure de baryum ou d'iodure de calcium par le carbonate ou le sulfate de soude.

(1) *Ann. de chim. et phys.* [5] t. XXX, p. 425.
(2) *Encyclopédie chimique*, t. III, 2e cahier, p. 57.

FLUORURES DE SODIUM.

FLUORURE DE SODIUM.

NaFl.

Propriétés. — Ce sel cristallise en cubes ou en octaèdres, tantôt transparents et incolores, tantôt opalescents et d'un éclat nacré. Il présente une réaction alcaline. Sa saveur est moins âcre que celle du fluorure de potassium. Il décrépite sous l'action de la chaleur et fond à une température plus élevée que le verre.

Il se dissout dans l'eau avec une faible absorption de chaleur (H. Rose). Cette chaleur de dissolution est égale à $-0^{Cal},6$, d'après Guntz. Sa solubilité n'est pas plus grande à chaud qu'à froid; 100 parties d'eau en dissolvent 4,78 parties à 16 degrés d'après Berzelius, et 4 parties à 15 degrés d'après Fremy. Il se dissout dans l'eau avec une telle lenteur qu'il est indispensable, pour obtenir une solution saturée, de le réduire en poudre puis d'évaporer la liqueur étendue jusqu'au point de cristallisation (Berzelius). Il est presque insoluble dans l'alcool.

Chauffé au rouge dans un courant de vapeur d'eau, le fluorure de sodium se décompose partiellement. Fondu avec de la silice, il en dissout une certaine quantité, et son point de fusion s'abaisse; mais il ne paraît pas se combiner à l'acide silicique, et les deux corps peuvent être ensuite séparés l'un de l'autre au moyen de l'eau. La chaux le décompose en formant de la soude caustique et du fluorure de calcium.

La neutralisation de la soude aqueuse par l'acide fluorhydrique étendu dégage $+16^{Cal}$ (Thomsen).

La formation du fluorure de sodium, solide, depuis $NaHO^2$ solide et HFl gazeux, dégage $+39^{Cal},9$; ce nombre est inférieur de $3^{Cal},5$ à celui qui correspond à la chaleur de formation du chlorure de sodium.

Préparation. — On peut obtenir le fluorure de sodium par plusieurs méthodes.

1° On neutralise une lessive de soude par l'acide fluorhydrique.

2° Berzelius a indiqué le procédé suivant : « On mêle 10 parties de fluorure silico-sodique avec 11,2 de carbonate sodique, et assez d'eau pour réduire le tout en une bouillie peu épaisse. On fait ensuite bouillir le mélange, qui dégage du gaz acide carbonique, et se prend en une masse solide. On laisse refroidir celle-ci, on la pulvérise, et on la fait bouillir avec une plus grande quantité d'eau, jusqu'à ce que toute effervescence ait cessé. Si l'on mettait plus d'eau pour opérer la décomposition, on obtiendrait l'acide silicique sous forme de gelée, état dans lequel il se dissout en grande quantité pendant les lavages, et altère la pureté du sel. On filtre la liqueur et on l'évapore. Par une lente évaporation la liqueur donne des cristaux cubiques réguliers, qui se déposent au fond du vase ; et si la concentration a lieu d'une manière plus rapide, il se forme une croûte à la surface de la liqueur. Pendant la cristallisation par une lente évaporation, on voit souvent apparaître des étincelles jaune clair, surtout quand on agite la liqueur. L'évaporation doit avoir lieu dans des vases métalliques parce que ce sel

attaque le verre. A un certain degré de concentration, la liqueur prend une teinte opaline ; on l'évapore alors jusqu'à siccité, on expose le résidu à une légère chaleur rouge, afin de rendre insoluble l'acide silicique qui peut s'y trouver; on le redissout dans l'eau et l'on fait de nouveau cristalliser le sel. Le fluorure silico-sodique cristallise toujours en cubes quand il est pur, et en octaèdres lorsque la dissolution contient du carbonate sodique. Si le sel a été obtenu par la calcination du fluosilicate de soude, il donne après la dissolution et l'évaporation des cristaux rhomboédriques qui deviennent cubiques quand on les fait cristalliser de nouveau. »

3° On peut encore obtenir le fluorure de sodium en décomposant la cryolithe par la soude caustique. Le minerai finement broyé est désagrégé par une lessive de soude bouillante. Quand l'attaque du fluorure de sodium est terminée, ce qu'on reconnaît à la solubilité complète d'une petite portion de la masse dans un grand excès d'eau bouillante, on décante l'eau mère alcaline. On exprime à la presse le dépôt de cristaux de fluorure de sodium qu'on dissout ensuite dans l'eau bouillante. L'addition d'un peu de silicate de soude à cette solution en précipite des traces d'alumine ; on se débarrasse de l'excès de silicate par un courant d'acide carbonique, on filtre, on évapore jusqu'à pellicule, et l'on purifie le sel par une seconde cristallisation (Schuch).

4° Jean a proposé la méthode suivante pour la préparation en grand du fluorure. On fond, en présence d'un excès de charbon, un mélange de 100 parties de fluorure de calcium, 140 parties de carbonate de chaux et 200 parties de sulfate de soude anhydre. On reprend la masse fondue par l'eau bouillante qui ne dissout que le fluorure de sodium formé et laisse un résidu insoluble de sulfure de calcium et de chaux.

5° D'après Weldon, l'addition d'acide fluorhydrique concentré à une dissolution saturée de sel marin en précipite du fluorure de sodium ; la précipitation est plus complète quand on fait passer un courant de HFl gazeux dans la dissolution saline. L'acide fluorhydrique détermine également dans les solutions de sulfate de soude, la formation d'un précipité de fluorure de sodium mêlé à du bisulfate de soude.

FLUORHYDRATE DE FLUORURE DE POTASSIUM.

NaFl,HFl.

Propriétés. — Ce sel cristallise en petits rhomboèdres incolores, d'une saveur âcre, et à réaction très acide. Il est peu soluble dans l'eau froide, et se dissout mieux dans l'eau bouillante, de sorte que sa dissolution saturée bouillante dépose par le refroidissement, en très petits cristaux, la plus grande partie du sel dissous (Berzelius). M. Guntz a trouvé pour la chaleur de dissolution :

$$\text{NaFl,HFl} + 200\,\text{H}^2\text{O}^2 = \text{NaFl,HFl } \textit{dissous} \ldots\ldots\ 6^{\text{Cal}},0 \text{ à } +12°.$$

D'autre part, d'après M. Thomsen :

$$\text{NaFl (1 éq.} = 2\text{ lit.)} + \text{HFl (1 éq.} = 2\text{ lit.)} = \text{NaFl,HFl } \textit{dissous} \ldots\ 0^{\text{Cal}},3.$$

On en déduit pour la chaleur de formation du sel solide :

$$\text{NaFl } \textit{solide} + \text{HFl } \textit{gazeux} = \text{NaFl,HFl } \textit{solide} \ldots\ldots\ldots \quad +17^{\text{Cal}},1.$$

On voit donc qu'en présence d'un excès d'acide fluorhydrique, le chlorure de sodium sera décomposé par HFl avec formation de fluorhydrate de fluorure, qui correspond au maximum thermique.

C'est ce composé qui sert de pivot aux réactions où l'on oppose l'acide fluorhydrique et l'acide chlorhydrique à la soude, d'après un mécanisme analogue à celui qui préside à la formation du bisulfate de potasse dans les déplacements réciproques de l'acide sulfurique et des acides forts monobasiques en présence de la soude.

La formation d'un fluorhydrate de fluorure montre d'ailleurs que l'acide fluorhydrique peut se comporter comme un acide bibasique. M. Guntz a fait observer que la chaleur de formation des sels acides de soude est à peu près la même quand on prend les acides tous deux liquides, c'est-à-dire dans un état comparable :

$$\text{NaFl } \textit{solide} + \text{HFl } \textit{liquide} = \text{NaF,HFl } \textit{solide} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +9^{\text{Cal}},9$$
$$\text{NaSO}^4 \textit{ solide} + \text{HSO}^4 \textit{ liquide} = \text{NaHSO}^4 \textit{ solide} \ldots\ldots\ldots \quad +8^{\text{Cal}},5$$

Les cristaux de fluorhydrate de fluorure de sodium soumis à l'action de la chaleur, deviennent d'un blanc laiteux, mais sans perdre leur forme; ils perden leur second équivalent d'acide fluorhydrique et laissent un résidu de fluorure de sodium neutre qui s'élève à 68,1 pour 100 du poids primitif du sel acide (Marignac).

Chauffés avec un mélange d'oxyde plombique, ils dégagent une quantité d'eau égale à 14,4 pour 100 de leur poids. Cette eau provient de l'hydrogène de l'acide et de l'oxygène de l'oxyde de plomb (Berzelius).

Préparation. — On obtient ce sel en sursaturant d'acide fluorhydrique le fluorure neutre et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée (Berzélius). On peut encore le préparer, d'après Borodine, en chauffant du fluorure neutre de sodium avec de l'acide acétique ou une dissolution d'acide benzoïque dans l'alcool.

FLUOBORATE DE SOUDE.

$NaFl, BoFl^3$.

Cristaux transparents, qui affectent la forme de gros prismes rectangulaires à sommets tronqués transversalement. La saveur de ce sel est faible, amère, et légèrement acidulée ; il présente une réaction acide. Il est anhydre, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Il fond au-dessous du rouge, et les cristaux conservent leur transparence jusqu'au moment où ils entrent en fusion. La chaleur le décompose difficilement (Berzelius).

On l'obtient en combinant le fluorure de sodium avec l'acide hydrofluoborique.

FLUOXYBORATES DE SOUDE.

On en connaît trois.

Le premier, dont la formule est

$$3NaFl,Bo^3,HO,$$

a été décrit par Berzelius. Les cristaux sont petits, et leur forme appartient au système rhomboïdal. Ils ne s'effleurissent pas par la chaleur. Soumis à la fusion, ce sel dégage un peu de perfluorure de bore. Il donne avec les sels d'argent un précipité blanc qui devient bientôt grisâtre (Basarow).

Berzelius l'a obtenu en dissolvant ensemble dans l'eau bouillante 3 équivalents de fluorure de sodium et 1 équivalent d'acide borique, et abandonnant la solution à l'évaporation lente à une douce chaleur.

Le second fluoxyborate de soude a pour composition :

$$NaO,BoO^5,3NaFl+8HO.$$

Il cristallise en petits prismes rectangulaires, terminés par des troncatures obliques, et qui perdent leur eau à 40 degrés. Chauffé à une température plus haute, il fond et se prend par un refroidissement rapide en une masse transparente ; si, au contraire, on refroidit lentement le sel fondu, il se forme au milieu de la masse des cristaux de fluorure de sodium, qu'on peut séparer du borate de soude par un traitement à l'eau froide qui ne dissout que le borax. D'après Basarow, ce sel serait un mélange. Il précipite en effet les sels d'argent à la façon des borates alcalins, en donnant un volumineux précipité blanc qui devient rapidement grisâtre en se transformant en oxyde d'argent.

On l'obtient en faisant cristalliser une dissolution bouillante renfermant 1 équivalent de monoborate de soude et 3 équivalents de fluorure de sodium.

La composition du troisième fluoborate correspond à la formule :

$$NaO,2BoO^3,6NaFl+10HO.$$

Ce sel se dépose en cristaux semblables aux précédents, quand on soumet à l'évaporation lente une dissolution de 1 équivalent de borax avec 6 équivalents de fluorure de sodium. On peut le considérer comme le sel acide du fluoborate précédent. Il en possède toutes les propriétés.

FLUOSILICATE DE SOUDE.

$$2NaFl,SiFl^2.$$

Ce sel ressemble beaucoup au fluosilicate de potasse. Il est en grains plus gros, et se dépose plus facilement, sans réfléchir les couleurs de l'arc-en-ciel. Humide,

il paraît gélatineux ; desséché, il se transforme en une poudre très fine formée de très petits cristaux appartenant au système hexagonal (Marignac). Sa densité est 2,7547 à 17°,5 (Stolba). Il n'est pas hygroscopique. Il est plus soluble que le sel de potasse, et il se dissout beaucoup plus abondamment dans l'eau bouillante que dans l'eau froide ; mais sa solubilité n'est pas augmentée par un excès d'acide (Berzelius). D'après Stolba, il se dissout dans 153,3 parties d'eau à 17°,5 et dans 40,66 parties d'eau bouillante ; ses dissolutions se sursaturent facilement (Stolba). Il est insoluble dans l'alcool qui le précipite de ses dissolutions aqueuses (M. Rose). Il est fusible au-dessous du rouge et perd plus facilement le fluorure de sodium combiné que le fluosilicate de potasse, en redevenant solide (Berzelius). Le carbonate d'ammoniaque favorise le départ du fluorure de silicium, mais le résidu contient alors un peu de silice (Rothe).

Préparation. — On l'obtient, comme le sel de potasse, en précipitant une solution concentrée de chlorure de sodium par l'acide hydrofluosilicique. Stolba recommande de fractionner la précipitation par l'acide hydrofluosilicique de manière à éliminer d'abord la potasse ; on précipite alors complètement la liqueur filtrée par l'addition d'une quantité suffisante d'acide fluosilicique. Cet acide a été lui-même purifié par l'addition préalable d'une petite quantité de la solution de chlorure de sodium débarrassée de potasse afin de précipiter la silice dont il retient généralement quelques traces en dissolution.

FLUOSILICATE SODICO-POTASSIQUE.

Ce sel cristallise, d'après M. Marignac, en petits prismes orthorhombiques peu solubles, décomposables par l'eau pure. Il est toujours mélangé avec des cristaux de l'un ou de l'autre constituant, de sorte qu'on n'en peut faire une analyse exacte (1).

FLUOPHOSPHATES DE SOUDE.

$2(3NaO,PhO^5)NaFl$,
et $3NaO,PhO^5,NaFl$.

On a décrit trois hydrates :

1° $2(3NaO,PhO^5),NaFl + 19H^2O^2$. — Octaèdres quadratiques, infusibles, devenant troubles quand on les chauffe à 60 degrés dans leur eau mère. Baumgarten les a obtenus en chauffant 36 grammes de phosphate de soude et $2^{gr},1$ de fluorure de sodium, dans 200 centimètres cubes d'une lessive de soude à 4,5 pour 100 de NaO ; le sel cristallise par refroidissement. Cet hydrate se sépare quelquefois des eaux mères provenant de la fabrication industrielle du carbonate de soude ; les cristaux sont alors colorés en rouge par le sulfure double de sodium et de fer.

(1) Voy. *Dictionnaire de Wurtz*, t. I, p. 1476.

Une seconde cristallisation donne un produit incolore renfermant de l'acide arsénique et de l'acide vanadique (Baumgarten, Thorpe).

2° $2(3NaO,PO^5),NaFl + 22H^2O^2$.— Ces cristaux ressemblent aux précédents, mais ils fondent dans leur eau de cristallisation. On les obtient en faisant bouillir une lessive de soude avec un mélange de 25 parties de fluorure de sodium et de 15 parties de phosphate de soude (Baumgarten).

3° $3NaO,PhO^5,NaFl,24HO$. — Octaèdres limpides et brillants, mêlés de cubes et de rhombododécaèdres. Leur saveur est alcaline. Densité : 2,2165. Ils sont assez solubles ; 100 parties d'eau en dissolvent 12 parties à 25 degrés, 57,5 parties à 70 degrés ; la densité de ces deux dissolutions est égale à 1,0329 pour la première, à 1,1091 pour la seconde. Sous l'action de la chaleur ils subissent la fusion aqueuse, dégagent beaucoup de vapeur d'eau, puis finissent par décrépiter avec violence.

On obtient ces cristaux, comme les précédents, en variant les proportions des réactifs. Il est préférable de fondre un mélange de 5 parties de spath fluor, 5 parties de pyrophosphate de soude et 2 parties de carbonate de soude ; on reprend la masse concassée par l'eau bouillante et l'on fait cristalliser. Un troisième procédé consiste à faire digérer un mélange de cryolithe et de phosphate de soude avec une lessive de soude ; on filtre, et l'on purifie les cristaux qui se déposent par une seconde cristallisation (Briegbleb).

FLUORURE DE SODIUM ET SULFATE DE SOUDE.

$NaFl,2NaSO^4$.

Petites lames brillantes, appartenant au système hexagonal, d'après les déterminations cristallographiques de M. Marignac. Elles décrépitent sous l'action de la chaleur par suite de la volatilisation brusque de l'eau d'interposition qu'elles renferment. On peut les faire cristalliser au sein de l'eau sans qu'elles éprouvent de décomposition.

M. Marignac a observé la formation de ce composé dans les eaux mères provenant de la préparation du fluorure de sodium à l'aide d'un acide fluosilicique renfermant de l'acide sulfurique.

COMBINAISONS DU SODIUM AVEC LE SOUFRE, LE SÉLÉNIUM ET LE TELLURE.

SULFURES DE SODIUM.

Le soufre forme avec le sodium un nombre de composés presque aussi grand qu'avec le potassium. Il y a un parallélisme complet entre ces deux séries. On a décrit et étudié les sulfures suivants :

$$NaS, NaS^3, NaS^4, NaS^5,$$

aussi que le sulfhydrate NaS,HS.

MONOSULFURE DE SODIUM.

NaS.

Propriétés. — Sel anhydre. — Obtenu par la calcination ménagée dans un courant d'hydrogène de l'hydrate NaS,9HO, le protosulfure reste sous la forme d'une masse saline blanche très soluble dans l'eau. La chaleur de dissolution de 1 équivalent de ce composé dans 130 à 140 parties d'eau est égal à $+7^{Cal},05$ (Sabatier). La chaleur de formation de ce sulfure est :

$$Na + S \text{ solide} = NaS \text{ anhydre} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +44^{Cal},1.$$

Calciné à l'air, le monosulfure prend une teinte jaunâtre, due à la formation de soude caustique et de polysulfure sous l'influence du verre. D'après Kolb, cette coloration ne résiste pas à la chaleur, et une élévation de température suffisante rend au sulfure sa blancheur primitive.

Un mélange de sulfure de sodium et de chaux caustique, chauffé au rouge sous une couche de charbon, ne donne pas lieu à une double décomposition; la masse reprise par l'eau n'abandonne au dissolvant que du sulfure de sodium; la surface en contact avec le charbon contient seule un peu de carbonate de soude. Il faut, pour obtenir de la soude caustique, opérer dans une atmosphère d'acide carbonique; c'est grâce à la présence de ce gaz dans les fours qu'on parvient industriellement à fabriquer le carbonate de soude (Scheurer-Kestner, Dubrunfaut).

Le sulfure de sodium, placé dans un tube scellé à deux branches, absorbe de grandes quantités d'ammoniaque liquide en formant une combinaison jaune orange qui se dissout partiellement dans l'excès d'ammoniaque. En refroidissant la seconde branche, de manière à y condenser le gaz ammoniac, on voit la masse blanchir; mais dans cet état elle retient encore des quantités notables

de AzH^3 qu'on peut mettre en évidence en chauffant la branche du tube qui renferme le sulfure de sodium ; on voit alors se former un sublimé de sulfure d'ammonium (Weyl).

Hydrates. 1° NaS,5 HO. — Ce corps est cristallisé en rhomboèdres aigus, incolores et transparents, présentant la forme d'aiguilles. Finger, qui l'a signalé pour la première fois, lui attribuait la formule NaS,6 HO. Il est efflorescent et se dissout facilement dans l'eau. La chaleur de dissolution de 1 équivalent de sel dans 60 à 120 parties d'eau, vers 17 degrés, est égale à — $3^{Cal},3$ (Sabatier). C'est un réfrigérant énergique ; la température de l'eau qui sert à le dissoudre peut s'abaisser de +22 degrés à — 6 degrés (Finger). Redissous dans l'alcool, cet hydrate donne des cristaux de sulfure à 9 équivalents d'eau.

2° NaS,9 HO. — Gros cristaux, transparents, incolores ou un peu rougeâtres, appartenant au système quadratique (Rammelsberg). Densité : 2,471 (Filhol). Saveur hépatique, puis alcaline et très amère. Ils présentent une réaction alcaline et rougissent le curcuma (Berzelius). La dissolution de 1 équivalent du sel dans 60 à 100 parties d'eau absorbe — $8^{Cal},36$ (Sabatier).

L'alcool les dissout moins que l'eau et précipite partiellement leur dissolution aqueuse concentrée (Berzelius).

Les cristaux de l'hydrate NaS,9 HO se ternissent à l'air sans tomber en déliquescence. Chauffés dans une cornue, ils perdent leur eau et se transforment en monosulfure anhydre. Leur poudre absorbe énergiquement l'acide carbonique ; quand on les a obtenus par évaporation de la liqueur que fournit le mélange calciné de sulfate et de charbon repris par l'eau, ils renferment un polysulfure sur lequel l'acide carbonique est sans action (Stromeyer).

La dissolution de monosulfure abandonnée dans une atmosphère d'oxygène pur s'altère rapidement sans se colorer et se transforme en hyposulfite de soude et soude caustique d'après l'équation :

$$2NaS + O^4 + HO = NaHO^2 + NaO,S^2O^2.$$

A l'air, il se forme du carbonate de potasse et de l'hyposulfite. L'acide carbonique peut même former du carbonate aux dépens du sulfure et avec dégagement d'hydrogène sulfuré :

$$NaS + CO^2 + HO = NaO,CO^2 + HS.$$

A l'ébullition, les solutions de sulfure de sodium donnent un dégagement continu d'hydrogène sulfuré ; la présence d'un excès d'alcali ne s'oppose pas à ce phénomène, qui démontre nettement la dissociation du monosulfure par l'eau en sulfhydrate et alcali libre. Les expériences de M. Thomsen ont donné la raison de ce fait ; il a montré que les deux réactions

$$NaO \text{ très dilué} + 2HS = NaS,HS \text{ très dilué},$$
$$2NaO \text{ très dilué} + 2HS = 2NaS \text{ très dilué},$$

dégagent sensiblement la même quantité de chaleur ; ce qui indique que le sulfure neutre n'existe pas dans les liqueurs diluées qui ne renferment que NaS,HS et $NaHO^2$.

Dans les liqueurs concentrées, M. Sabatier a trouvé que la réaction de l'alcali sur le sulfhydrate de sulfure donne lieu à une quantité de chaleur sensible qui diminue rapidement à mesure que la proportion d'eau augmente jusqu'à devenir nulle :

Concentration de $NaHO^2$.	
$+ 9H^2O^2$	$+ 0^{Cal},30$
$+ 10$	$+ 0^{Cal},15$
$+ 15$	$+ 0^{Cal},00$
$+ 20$	$+ 0^{Cal},00$
très dilué	$+ 0^{Cal},00$

On voit, par suite, que dans les liqueurs concentrées, il y a formation d'une certaine dose de sulfure neutre qui paraît correspondre aux salicylates bibasiques et aux alcoolates alcalins, d'après un rapprochement ingénieux de M. Berthelot. Il en résulte qu'on doit envisager l'acide sulfhydrique comme un acide bibasique à fonction mixte analogue aux acides alcools.

Les acides décomposent les solutions de monosulfure en dégageant de l'hydrogène sulfuré :

$$NaS + SHO^4 = KSO^4 + HS.$$

Le plus souvent la liqueur se trouble par suite de la formation d'un dépôt de soufre, dû à la petite quantité de polysulfure contenu d'ordinaire dans la solution. On peut faire disparaître cette impureté en agitant la liqueur avec des lames de cuivre ou d'argent.

La dissolution de monosulfure n'est décomposée par la chaux à aucune température et à aucun degré de concentration (Kolb). Le carbonate d'ammoniaque la décompose en donnant du carbonate de soude et du sulfhydrate d'ammoniaque. L'addition de bicarbonate de soude en dégage de l'hydrogène sulfuré (Stromeyer). L'alumine donne lieu à une réaction du même ordre et elle s'y dissout à l'état d'aluminate de soude (Wagner). L'oxydule de cuivre la transforme en une lessive de soude, en s'emparant du soufre ; avec le protoxyde de cuivre il y a en outre formation d'hyposulfite ; l'oxyde de fer hydraté exerce une action pareille (Abich, Otto).

Préparation. — Sel anhydre. — On l'obtient par divers procédés fondés soit sur l'emploi de la voie sèche, soit sur la calcination des hydrates précités :

1° Berthier le prépare en chauffant au rouge un mélange de 100 parties de sulfate de soude desséché et de 20 parties de charbon. On obtient ainsi une masse d'une couleur rouge-viande et qui renferme un excès de charbon. Pour la purifier, on la redissout dans l'eau, et l'on évapore de façon à obtenir les cristaux à 9 équivalents d'eau qu'on calcine ensuite avec précaution à l'abri de l'air. Priwoznick recommande de faire bouillir la dissolution avec du cuivre

pour détruire les polysulfures, et de dessécher l'hydrate dans un courant d'hydrogène. W. Gibbs purifie les cristaux en les faisant dissoudre dans l'alcool à 90 degrés centésimaux.

2° On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sur de la soude caustique grossièrement concassée. Le sulfure couleur de chair se forme ainsi avec un dégagement de chaleur assez considérable pour élever la température de la masse de plus de 100 degrés. L'eau d'hydratation de la soude se sépare et distille d'elle-même sans qu'il soit nécessaire de chauffer (Kircher).

3° On l'obtient encore en calcinant le sulfate de soude dans un courant de gaz hydrogène tant qu'il se forme de l'eau ; mais, dans ce cas, le sulfure est souillé par les éléments du verre qu'il corrode fortement pendant la calcination (Berzelius).

Hydrates. — 1° L'hydrate NaS + 5 HO se dépose en aiguilles transparentes quand on fait passer un courant de HS dans une dissolution concentrée de soude caustique, d'une densité de 1,37. Mais ces aiguilles se transforment rapidement en octaèdres de l'hydrate NaS,9 HO. Pour obtenir un produit stable, il faut abandonner longtemps au repos les eaux mères qui ont déjà déposé l'hydrate à 9 équivalents d'eau ; les prismes allongés qui se forment à la longue peuvent être isolés et conservés à l'abri de l'air.

Bœttger a obtenu l'hydrate à 5HO, en faisant cristalliser, par refroidissement, une dissolution alcoolique de monosulfure.

2° La méthode la plus simple pour préparer une dissolution de monosulfure de sodium, consiste à partager une lessive de soude caustique en deux portions égales. On sature complètement la première portion par un courant d'hydrogène sulfuré, et l'on chasse ensuite l'excès de HS, en chauffant la liqueur dans une cornue où l'on fait passer un courant d'hydrogène. On obtient ainsi une dissolution de sulfhydrate de sulfure qu'on ramène à l'état de monosulfure en y mêlant la seconde portion de soude caustique :

$$NaS,HS + NaHO^2 = 2 NaS' + H^2O^2.$$

Cette liqueur convenablement concentrée donne de gros prismes quadratiques de l'hydrate NaS,9 HO.

3° Rappelons enfin que le produit de la calcination du sulfate de soude et du charbon, repris par l'eau, donne une liqueur qui, filtrée et évaporée, abandonne des cristaux de cet hydrate.

SULFHYDRATE DE SULFURE DE SODIUM.

NaS,HS.

Propriétés. — *Sel anhydre.* — Gay-Lussac et Thénard, en faisant agir l'acide sulfhydrique sur le sodium, ont obtenu un sulfhydrate anhydre auquel ils ont attribué la formule Na^3HS^4. Ce composé renferme toujours, d'après M. Sabatier, des polysulfures et des impuretés provenant de l'attaque des vases.

La composition du sulfhydrate qui se forme par évaporation de la dissolution aqueuse dans un courant d'hydrogène sulfuré sec correspond à la formule NaS,HS (Sabatier). C'est un corps blanc, d'une dureté assez grande, très hygrométrique. Il se dissout dans l'acide chlorydrique sans donner de dépôt de soufre.

La dissolution d'un équivalent de sulfhydrate anhydre, dans 104 à 830 parties d'eau à une température de +10 degrés à +16 degrés, dégage $+4^{cal},4$ (Sabatier).

Voici, d'après M. Sabatier, les nombres relatifs à la chaleur de formation du sulfhydrate anhydre :

Na + S solide + H = NaS,HS anhydre dégage........	$+55^{Cal},7$,
NaS anhydre + HS gazeux = NaS,HS anhydre	$+9^{Cal},3$,
NaO,HO solide + H^2S^2 gazeux = NaS,HS + H^2O^2 gaz..	$+8^{Cal},15$.

Hydrate. NaS,HS + 4 HO. — Il cristallise en aiguilles extrêmement déliquescentes, difficiles à dessécher, d'une odeur et d'une saveur hépatiques. En présence de l'air, ces aiguilles jaunissent rapidement comme le sulfhydrate d'ammoniaque (Sabatier).

La dissolution de 1 équivalent de cet hydrate dans 60 à 100 parties d'eau à 17°,5 absorbe — $1^{Cal},53$. On déduit de ce nombre et des précédents :

NaS,HS anhydre + 4HO solide = NaS,HS,4HO dégage.. $+3^{Cal},0$.

La formation du sulfhydrate dissous, depuis l'hydrate de soude dissous et l'hydrogène sulfuré gazeux, dégage, pour les liqueurs très étendues, $+10^{Cal},0$. La chaleur dégagée est plus considérable pour les liqueurs concentrées. Le tableau suivant résume les déterminations de M. Sabatier relatives à la variation de la chaleur de formation du sulfhydrate avec la dilution :

Concentration de NaO,HO.	Chaleur de formation du sulfhydrate dissous.
$5H^2O^2$	$+11^{Cal},38$,
$9H^2O^2$	$+10^{Cal},87$,
$10H^2O^2$	$+10^{Cal},75$,
$15H^2O^2$	$+10^{Cal},43$,
$20H^2O^2$	$+10^{Cal},25$,
$30H^2O^2$	$+10^{Cal},12$,
très dilué	$+10^{Cal},00$.

On voit que la chaleur de formation à partir d'une certaine dilution est presque constante, comme celle des sels stables, tels que le sulfate et l'azotate de potasse.

Les dissolutions de sulfhydrate de sulfure contiennent toujours un peu d'alcali et d'acide sulfhydrique libres, par suite d'une décomposition progressive de sulfhydrate par l'action de l'eau. Cette dissociation est mise en évidence par les expériences de M. Gernez qui a montré la présence de l'hydrogène sulfuré dans les gaz neutres après leur passage dans une dissolution de sulfhydrate. Il en résulte que les acides faibles tels que l'acide carbonique s'uniront à l'alcali

libre. Si l'on fait barboter pendant un temps suffisant le gaz carbonique dans la dissolution, l'hydrogène sulfhydrique sera progressivement éliminé et la transformation du sulfure en carbonate pourra devenir totale.

Les dissolutions de sulfhydrate de sulfure de sodium donnent avec les sels de manganèse et de cuivre et avec le carbonate de plomb, les mêmes réactions que le sulfhydrate de sulfure de potassium. Ces caractères permettent de distinguer le sel acide du sel neutre (1).

Préparation. — Sel anhydre. — M. Sabatier l'a préparé en évaporant, dans un courant d'hydrogène sulfuré sec, la solution concentrée obtenue en saturant avec ce gaz les cristaux de monosulfure NaS,9HO :

« Les cristaux sont placés dans un vase à col court où circule un courant lent d'hydrogène pour empêcher tout contact oxydant de l'air : on y fait arriver le gaz sulfhydrique bien purgé d'air ; les cristaux se dissolvent peu à peu ; la liqueur prend une teinte rougeâtre, qui disparaît promptement quand la saturation est terminée, pour faire place à une coloration verdâtre, due sans doute à la présence de traces de fer.

« Le matras qui contient la solution est alors chauffé au bain de sable dans le courant gazeux ; la matière perd son eau et, finalement, prend l'aspect d'une masse solide, d'un blanc légèrement jaunâtre, qui ne dégage plus de vapeur d'eau. On laisse refroidir dans le courant d'acide sulfhydrique. »

Sel hydraté. — « On évapore avec précaution, dans un courant d'hydrogène sulfuré, la solution concentrée de sulfhydrate. Lorsqu'on a chassé à peu près la moitié de l'eau du monosulfure primitif employé, la liqueur obtenue, soumise à un refroidissement brusque, abandonne de longues aiguilles incolores qui paraissent appartenir au système clinorhombique. Cette cristallisation est assez capricieuse, la solution se sursaturant avec une grande facilité ; mais cette difficulté disparaît dès qu'on possède un cristal de la substance. »

Quant à la dissolution de sulfhydrate de sulfure, on l'obtient comme on l'a dit plus haut au sujet de la préparation des solutions de monosulfure.

BISULFURE DE SODIUM.

NaS^2.

M. Sabatier l'obtient, en dissolution aqueuse, en ajoutant une dose convenable de monosulfure et d'eau au polysulfure $NaS^{3,6}$, obtenu en faisant digérer un excès de soufre dans une dissolution concentrée de monosulfure. La liqueur rouge ainsi obtenue, traitée par le mélange d'acide chlorhydrique et d'iode, a dégagé $+ 17^{Cal},95$. On en déduit pour la chaleur de formation de NaS^2 dissous à partir des éléments, et du monosulfure dissous :

$$Na + S^2 \text{ solide} = NaS^2 \text{ dissous} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 52^{Cal},3,$$
$$NaS \text{ dissous} + S \text{ solide} = NaS^2 \text{ dissous} \ldots\ldots \quad 0^{Cal},7.$$

(1) Voy. l'article POTASSIUM, p. 78.

Ce dernier nombre représente la chaleur de dissolution moyenne des équivalents successifs de soufre dans les dissolutions de monosulfure. Elle est en effet, d'après M. Sabatier, de $0^{Cal},8$ environ par équivalent de soufre dissous.

Bœttger a obtenu un hydrate :

$$NaS^2 + 5HO,$$

cristallisé en mamelons jaunes non efflorescents, en dissolvant 1 équivalent de soufre dans la solution alcoolique de 1 équivalent de monosulfure.

TRISULFURE DE SODIUM.

NaS^3.

D'après Schœne, en chauffant au rouge sombre 100 parties de carbonate de soude sec, avec un excès de soufre, dans un courant d'acide carbonique, on obtient 135,1 parties d'une masse solide formée d'un mélange de trisulfure et de sulfate de soude.

M. Sabatier a obtenu une liqueur rouge contenant NaS_3 dissous, par un procédé analogue à celui qui lui a permis de préparer une dissolution de bisulfure. Le mélange de deux liqueurs étendues de monosulfure et de tétrasulfure ne dégage pas de chaleur, ce qui indique que les équivalents successifs de soufre sont sensiblement dissous avec la même quantité de chaleur, comme on l'a vu plus haut. Chaque polysulfure étendu peut donc être considéré comme un mélange de monosulfure avec un polysulfure supérieur.

La dissolution de NaS^3 dilué, traitée par le mélange d'iode et d'acide chlorhydrique, dégage, par équivalent, $+17^{Cal},0$. On en déduit les chaleurs de formation suivantes :

$$Na + S^3 \text{ solide} = NaS^3 \text{ dissous, dégage....} \quad +53^{Cal},2,$$
$$NaS \text{ dissous} + S^2 \text{ solide} = NaS^3 \text{ dissous...} \quad +1^{Cal},6.$$

Le trisulfure hydraté $NaS^3 + 3HO$ se sépare en cristaux d'un jaune d'or des dissolutions alcooliques de monosulfure dans lesquelles on a fait dissoudre 2 équivalents de soufre (Bœttger).

TÉTRASULFURE DE SODIUM.

NaS^4.

Sel anhydre. — C'est une substance rouge, translucide, cassante, fixant très rapidement l'humidité et l'oxygène de l'air en se recouvrant d'un enduit jaunâtre de soufre et d'hyposulfite. Sa dissolution dans $600 H^2O^2$ à $+16°,5$ dégage $+4^{Cal},9$.

M. Sabatier l'obtient en chauffant, dans une atmosphère d'hydrogène sec, du

monosulfure avec un excès de soufre. Le mélange de soufre pulvérisé et de monosulfure effleuri NaS,4,5 HO est disposé dans une nacelle. Sous l'action d'une douce chaleur, la masse fond, brunit, dégage de l'eau et un peu d'acide sulfhydrique. A la fin de l'opération, on élève la température pour volatiliser l'excès de soufre.

Hydrates. — 1° NaS^4,6 HO. — Schœne a obtenu cet hydrate, sous forme de cristaux déliquescents, en traitant par l'alcool absolu la liqueur sirupeuse provenant de la concentration dans le vide sec d'une solution de polysulfure.

La difficulté d'obtenir ce sel à l'état de pureté, a conduit M. Sabatier à étudier la dissolution préparée en chauffant une solution concentrée de monosulfure en présence d'un excès de soufre pulvérisé dans un courant d'hydrogène. La composition de la liqueur correspond à :

$$NaS + 3{,}6S + 18HO.$$

Il est impossible de dissoudre une plus grande quantité de soufre et d'atteindre au pentasulfure.

Traitée par le mélange d'iode et d'acide chlorhydrique, la dissolution de 1 équivalent de tétrasulfure a dégagé $+16^{Cal},1$. On en déduit :

$$Na + S^4 \text{ solide} = NaS^4 \text{ dissous dégage} \ldots\ldots \quad +54^{Cal},1,$$
$$NaS + \text{dissous} + S^3 \text{ solide} = NaS^4 \text{ dissous.} \quad +2^{Cal},5.$$

La chaleur dégagée par la formation du tétrasulfure dissous est donc sensiblement égale à celle du tétrasulfure de potassium, pour lequel M. Sabatier a trouvé $+2^{Cal},6$.

La transformation du tétrasulfure en liqueur étendue d'après la réaction

$$NaS^4 \text{ dissous} + HS \text{ dissous} = NaS,HS \text{ dissous} + S^3 \text{ solide},$$

dégagerait $+1^{Cal},4$.

M. Sabatier a vérifié en effet que, « dans les dissolutions très diluées, le soufre est précipité presque en totalité par l'addition d'hydrogène sulfuré en excès.

« Dans les liquides concentrés le phénomène se complique; tout se passe comme pour le polysulfure de potassium : une partie du soufre se précipite; le liquide en retient une proportion définie qui ne dépend nullement de la composition primitive du polysulfure, mais uniquement de sa concentration. »

2° $NaS^4 + 8HO$. — Cristaux orangés efflorescents. On les obtient en faisant dissoudre 4 équivalents de soufre dans la dissolution alcoolique du monosulfure (Bœttger).

PENTASULFURE DE SODIUM.

NaS^5 (?).

Schœne, en abandonnant dans le vide, à une basse température, l'eau mère, d'où se sont déposés les cristaux d'hydrate de tétrasulfure, a obtenu des cristaux réniformes dont la composition correspond à celle d'un pentasulfure. Mais d'après les expériences de M. Sabatier, il est douteux que ce soit là un composé défini ; c'est probablement un mélange de tétrasulfure et de soufre.

Le foie de soufre obtenu par la calcination de carbonate de soude avec un excès de soude est sans doute constitué par du tétrasulfure de sodium et du sulfate de soude.

Bœttger a obtenu l'hydrate $NaS^5,8HO$ en cristaux orangés en faisant digérer le monosulfure en dissolution alcoolique avec un excès de soufre.

OXYDE SALIN.

Na^2S^3 (?).

Le sulfure de carbone ne réagit qu'au rouge vif sur le sulfate de soude sec. Il reste un résidu de polysulfure, souillé d'une quantité notable de silice provenant de l'attaque des nacelles. Dans une des expériences de M. Sabatier, la composition du produit était voisine de $NaS^{\frac{3}{2}}$; en se dissolvant dans l'eau, il dégageait, par équivalents $+5^{Cal},5$. C'est peut-être un mélange de monosulfure avec l'un des polysulfures décrits plus haut.

SULFOSELS DE SOUDE.

SULFOCARBONATE DE SOUDE.

$NaCS^3$.

Sel jaune, déliquescent, ne cristallisant que dans les dissolutions concentrées. Il est très soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool. La chaleur le décompose en charbon et trisulfure de sodium. On l'obtient par digestion du sulfure de sodium dans le sulfure de carbone maintenu à 30 degrés.

SULFOCARBONATE DE BISULFURE DE SODIUM.

NaS^2,CS^2.

Berzelius avait constaté que l'action du sulfure de carbone sur les polysulfures alcalins donne naissance à des sulfocarbonates avec précipitation de soufre.

M. Gelis a repris l'étude de ce phénomène ; il a constaté que les sulfocarbonates produits dans ces conditions ont une constitution spéciale, et sont formés par l'union du sulfure de carbone avec un bisulfure.

La réaction est très énergique, et la chaleur dégagée est telle qu'il faut avoir soin de refroidir.

Les solutions des sulfocarbonates de bisulfure sont presque semblables à celles des sulfocarbonates; seulement elles sont d'un rouge un peu plus sombre. La grande solubilité de ces nouveaux composés dans l'alcool, les distingue nettement des sulfocarbonates ordinaires.

Pour préparer le sulfocarbonate de bisulfure de sodium, M. Gelis recommande de chauffer au bain-marie, un mélange de 300 grammes de sulfure de sodium (1 éq.) et 40 grammes de soufre (1 éq.), humecté de 15 grammes d'eau. On obtient ainsi une solution de bisulfure qui se prend bientôt en une masse cristalline. Si à ces cristaux on ajoute 95 grammes de sulfure de carbone (1 éq.), tout le sulfure de carbone est absorbé, tout le soufre reste dissous, et l'on obtient une liqueur limpide.

La même réaction se produit quand on remplace le bisulfure par le trisulfure ou le tétrasulfure ; mais alors l'excès du soufre en sus du bisulfure se dépose.

On peut encore mettre en contact, à la température ordinaire, 1 équivalent de sulfocarbonate de soude avec un excès de soufre ; 1 équivalent de celui-ci entre en solution.

SULFOCARBONITE DE SOUDE.

NaC^2S^3.

C'est une masse déliquescente, d'un brun rouge, rapidement altérable à l'air.

On l'obtient à cet état par double décomposition entre le sulfocarbonite de baryte et le sulfate de soude, puis par évaporation de la liqueur filtrée. Mais ce composé se forme directement quand on réduit le sulfure de carbone par l'amalgame de sodium :

$$4\,CS^2 + Na^3Hg = 2\,NaC^2S^3 + NaHgS^2.$$

On peut encore chauffer en tubes scellés le sulfure de carbone en présence du sodium métallique, mais, dans ce cas, on ne peut séparer le sulfocarbonite du sulfure de sodium qui l'accompagne.

SULFOTELLURITE DE SOUDE.

$3\,NaS,TeS^2$.

Berzelius l'a obtenu sous forme d'une masse saline, jaune, non cristalline, se décomposant rapidement à l'air. On le prépare, comme le sel correspondant de potasse, en décomposant une dissolution de tellurate de potasse par l'acide sulfhydrique.

SULFOARSÉNIATES DE SOUDE.

Ces sels ont été décrits par Berzelius :

Pyrosulfarséniate, $2\,NaS,AsS^5$.

C'est le sulfarséniate neutre de Berzelius. Le chimiste suédois l'a obtenu en traitant l'arséniate bisodique par l'hydrogène sulfuré. L'évaporation de la solution donne un liquide visqueux, qui finit par se dessécher à une douce chaleur et devient d'un jaune-citron. Ce sel est déliquescent, il subit la fusion aqueuse à une basse température, puis perd son eau. S'il contient un excès de sulfure d'arsenic, il jaunit avant de se dessécher.

Sulfarséniate normal, $3\,NaS,AsS^5 + 15\,HO$.

On l'obtient en précipitant le pyrosulfarséniate par l'alcool, ou bien en y ajoutant du sulfhydrate de sulfure de sodium, et abandonnant le mélange à l'évaporation spontanée. Il se précipite sous forme de paillettes cristallines qui restent blanches après un lavage suffisant à l'alcool.

Par l'évaporation de la solution aqueuse du sel, il cristallise sous divers états. En présence de soude en excès, il forme des tables rhomboïdales irrégulières, avec une croix diagonale. La dissolution aqueuse bouillante l'abandonne, par refroidissement, en longs prismes à 6 pans, un peu aplatis, et présentant deux angles aigus. Une cristallisation lente donne des prismes tétraèdres, transparents, à base rhomboïdale, et dont les sommets portent une facette sur chacun des angles aigus. Si la cristallisation s'effectue avec une lenteur encore plus grande, au-dessous de zéro, on obtient des octaèdres blancs et opaques, à base rhomboïdale.

Le sulfarsénite normal est inaltérable à l'air. Il est très soluble dans l'eau. La calcination lui fait perdre un peu d'hydrogène sulfuré et le sel devient jaune, puis fond en un liquide rouge foncé qui se prend en une masse jaune par le refroidissement.

Métasulfarséniate de soude, NaS,AsS^5.

Ce sel se forme en même temps que le sulfarséniate normal quand on traite le pyrosulfarséniate par l'alcool. Il n'est connu qu'à l'état de dissolution dans ce liquide, qui, d'après Berzelius, laisse par la concentration un persulfure en belles paillettes cristallines (Berzelius).

Sulfarséniate de soude sursaturé, $NaS,12\,As^5$.

Berzelius l'a obtenu, sous forme d'une poudre jaune, en précipitant le pyrosulfarséniate par l'acide carbonique.

Sulfarséniate de potasse et de soude.

Ce sel double prend naissance quand on évapore une dissolution renfermant un mélange des sulfarséniates des deux bases en proportions équivalentes. Il cristallise en tables carrées régulières, incolores ou faiblement colorées en jaune (Berzelius).

Sulfarsénite de soude, $2\,NaS,AsS^3$.

Il se prépare comme le sel correspondant de potasse dont il possède toutes les propriétés (1).

Hyposulfarsénite de soude, NaS,AsS^2.

Il se comporte comme le sel de potasse correspondant (2).

SÉLÉNIURES DE SODIUM.

Ces composés ont été obtenus à l'état cristallisé par M. Fabre. Uelsman avait signalé antérieurement un tellurure rouge, cristallin, déliquescent, qu'il obtenait en évaporant dans un courant d'hydrogène une dissolution de soude saturée d'acide sélénhydrique. Ce produit était très impur et mélangé de sélénium.

Séléniure anhydre, NaSe.— C'est une masse jaune qui, à l'état de fusion, est brun rougeâtre. Elle est dure, à cassure cristalline. Exposée à l'air, elle rougit rapidement, par suite de la formation de tellure, et tombe en déliquescence. Sa chaleur de dissolution est $+\,9^{Cal},31$. A partir des éléments on a :

$$\text{Na solide} + \text{Se métallique} = \text{NaSe solide} \dots + 29^{Cal},87.$$

La formation du séléniure de potassium anhydre, dans les mêmes circonstances, dégage $+\,39^{Cal},71$.

(1) Voy. l'article POTASSIUM, p. 87.
(2) *Ibid., loc. cit.*

M. Fabre obtient le séléniure anhydre en chauffant lentement, dans un courant d'azote, le séléniure cristallisé à $4^{éq},5$ d'eau. La température ne doit pas dépasser 400 degrés. Le produit renferme toujours des silicates et des aluminates provenant de l'attaque des nacelles.

Hydrates. — 1° NaSe,16HO. — Longs prismes de $0^{m},003$ de longueur, très altérables à l'air. Ils fondent à 40 degrés dans leur eau de cristallisation en donnant un liquide incolore. Les produits de leur décomposition à l'air consistent en carbonate de soude, sélénium réduit, et une trace de sélénite de soude. La chaleur de dissolution de ces cristaux est de $-11^{Cal},0$.

On obtient cet hydrate en faisant passer un courant d'acide sélénhydrique dans une dissolution de 1 partie de soude dans 4 parties d'eau. Il est essentiel de purger complètement l'appareil d'oxygène, avant l'expérience, à l'aide d'un courant d'azote.

2° NaSe,9HO. — Prismes courts qui se forment par l'action d'un courant d'acide sélénhydrique sur une dissolution de soude renfermant 3 parties de soude pour 1 partie d'eau. Leur dissolution dans l'eau absorbe $-5^{Cal},295$.

3° NaSe,4,5 HO. — Fines aiguilles blanches plus oxydables que les hydrates précédents. En quelques secondes, elles se transforment à l'air en une masse feutrée, rougeâtre, qui tombe bientôt en déliquescence. Elles ne s'altèrent pas dans le vide sec. Leur chaleur de dissolution est égale à $-3^{Cal},94$.

On les obtient en traitant, par un excès de soude caustique solide, la dissolution aqueuse des hydrates précédents et laissant refroidir la liqueur.

COMBINAISONS DU SODIUM AVEC L'AZOTE, LE PHOSPHORE ET L'ARSENIC.

AZOTURES DE SODIUM.

AMIDURE DE SODIUM.

AzH^2Na.

Ce composé a été découvert par Gay-Lussac et Thénard. Ils ont constaté que le sodium, chauffé au rouge dans une atmosphère d'ammoniaque, se colore d'abord en bleu, puis en vert, en absorbant 142 à 163 volumes d'ammoniaque. L'absorption d'ammoniaque est accompagnée d'un dégagement de 100 volumes d'hydrogène; c'est exactement le volume gazeux que dégagerait le sodium en présence de l'eau. Gay-Lussac et Thénard en ont conclu que le composé formé est bien un amidure correspondant à la formule AzH^2Na. Ces conclusions ont été confirmées par Davy.

Plus récemment, l'étude de cette question a été reprise par MM. Beilstein et Geuther. Ils préparent l'amidure par le procédé suivant:

On remplit d'hydrogène sec un certain nombre de matras communiquant les uns avec les autres, et l'on introduit dans chacun d'eux 2 grammes de sodium; on fait passer de nouveau de l'hydrogène puis un courant de gaz ammoniac parfaitement desséché. On chauffe les matras sur un bain de sable; le sodium fond et l'amidure apparaît bientôt sous la forme d'un liquide dense et vert, à la surface duquel nage le globule de sodium qui disparaît rapidement. Par refroidissement, le liquide vert se prend en une masse cristalline, d'une couleur olive.

La composition de ce produit correspond exactement à la formule $NaAzH^2$. Chauffé dans un courant d'oxyde de carbone, il donne du cyanure et de la soude caustique, et un dégagement d'ammoniaque. La formation du cyanure peut être représentée par l'équation:

$$NaAzH^2 + C^2O^2 = C^2AzNa + 2HO.$$

Le sulfure de carbone se comporte d'une façon analogue. Il se forme du sulfocyanate et du sulfure en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque. La réaction est très violente et la masse devient parfois incandescente:

$$NaAzH^2 + C^2S^4 = C^2AzNaS^2 + 2HS.$$

Chauffé à une douce chaleur dans un courant d'acide carbonique sec, l'amidure de sodium fond en dégageant une grande quantité d'ammoniaque. L'acide carbonique est absorbé et la masse finit par se solidifier. Le produit final de

cette réaction très énergique paraît être de la cyanamide. Il est très soluble dans l'eau et précipite en jaune par le nitrate d'argent. La dissolution, acidifiée par l'acide acétique, puis mélangée d'acétate de cuivre, donne un précipité brun. Ce précipité brun, décomposé par l'hydrogène sulfuré pour isoler le cuivre, donne des prismes fusibles à 180 degrés, qui paraissent isomères de la cyanamide. Quoi qu'il en soit, la réaction de l'acide carbonique sur l'amidure de sodium peut s'écrire :

$$C^2O^4 + 2(NaAzH^2) = C^2Az^2H + 2NaO + 2HO.$$

L'acide chlorhydrique décompose l'amidure avec dégagement d'ammoniaque et formation de chlorure de sodium.

Le chlorure d'éthyle donne du chlorure de sodium, de l'ammoniaque et du gaz oléifiant sans éthylamine.

Chauffé avec le sel ammoniac sec ou l'iodure d'ammonium, il se décompose en chlorure de sodium et ammoniaque gazeuse.

Le chlorure d'éthylène réagit très vivement à 100 degrés sur l'amidure de sodium. Avec le chloroforme, la décomposition peut être provoquée à la température ordinaire par le choc ; elle est accompagnée d'une violente explosion.

AZOTURE DE SODIUM.

$Na^3Az.$

C'est le produit de la décomposition de l'amidure de sodium par la chaleur :

$$3AzH^2Na = 2AzH^3 + Na^3Az.$$

Ses propriétés sont analogues à celles de l'azoture de potassium (Gay-Lussac et Thénard).

SODAMMONIUM.

$Na^2Az^2A^6.$

Maintenus dans une atmosphère d'ammoniaque soumise à une pression considérable, le potassium et le sodium s'y combinent intégralement en donnant les composés $(AzH^3K)^2$, $(AzH^3Na)^2$ qui constituent de véritables ammoniums métalliques. Les propriétés et la préparation de ces deux composés sont identiques.

On introduit dans l'une des branches d'un tube de Faraday des morceaux de métal alcalin. La seconde branche est remplie de chlorure d'argent saturé de gaz ammoniac. Après avoir scellé à la lampe le tube coudé, on plonge la branche renfermant le chlorure d'argent ammoniacal dans un bain de chlorure de calcium qu'on porte graduellement jusqu'à la température d'ébullition. On voit les morceaux de potassium ou de sodium se gonfler, puis la surface du métal

se recouvrir de petits globules brillants d'une teinte bronzée, qui paraissent sortir du sein de la masse. Finalement le tout se liquéfie en un liquide opaque, qui paraît rouge de cuivre sous l'incidence perpendiculaire, et qui offre la couleur du laiton avec une teinte verdâtre sous les incidences très obliques.

La combinaison du métal alcalin et de l'ammoniaque donnant lieu à un dégagement de chaleur considérable, il importe de plonger dans l'eau froide, pendant l'expérience, la branche où l'on a enfermé le potassium ou le sodium. Si l'on retire du bain de chlorure de calcium la branche qui renferme le chlorure d'argent, celui-ci se recombine progressivement au gaz ammoniac, et l'ammoniure métallique formé est complètement détruit au bout de vingt-quatre heures.

C'est donc là une combinaison transitoire, possédant une tension de dissociation considérable à la température ordinaire et qui n'est stable que sous des pressions considérables, à la façon du chlorhydrate d'hydrogène phosphoré.

Les ammoniums métalliques AzH^3K et AzH^3Na forment avec le mercure des amalgames à éclat métallique et d'une couleur de bronze. On les obtient en remplaçant, dans l'expérience précédente, le métal alcalin par un amalgame pulvérulent, de parties égales de sodium ou de potassium et de mercure.

Quand on fait agir, sous haute pression, un grand excès de gaz ammoniac, sur le sodium, on obtient un liquide bleu qui, d'après Weyl, ne serait autre chose que l'ammonium Az^2H^8. Au bout de quelque temps, ce liquide prend une teinte jaune, et finit par se transformer, par perte d'ammoniaque, en un composé cristallisé que l'eau décompose en donnant une dissolution ammoniacale.

En faisant réagir l'ammoniaque liquide, sur un mélange à équivalents égaux de sodium et d'un chlorure métallique (baryum, cuivre, mercure ou argent), il se forme d'abord de l'ammoniure de sodium qui se combine au chlorure métallique en donnant un liquide d'un bleu foncé qui contient un ammoniure de baryum, de cuivre ou d'argent, mêlé au chlorure de l'ammoniure de sodium. Une légère élévation de température décompose ce produit et le résout en ammoniaque liquide et métaux libres. Le composé primitif une fois détruit, il n'est plus possible de le régénérer, sauf dans le cas où le mélange primitif contenait du chlorure de baryum.

Le monosulfure de sodium, soumis à l'action de l'ammoniaque liquide, donne une masse d'un rouge orange à laquelle Weyl attribue la composition d'un sulfure de tétrasodammonium, $AzNa^4S$.

L'ammoniure de sodium de Weyl ne serait, d'après Seely, qu'une dissolution de sodium dans l'ammoniaque liquéfiée. Il a observé, en effet, que la dissolution du sodium dans l'ammoniaque, a la couleur du bronze, quand on opère en présence d'un excès de sodium ; quand l'ammoniaque prédomine, le liquide est bleu. Le sodium reparaît avec l'éclat métallique par une évaporation brusque de l'ammoniaque ; il se sépare en flocons neigeux par une évaporation lente. Enfin, l'amalgame de sodium cristallisé ne s'altère pas au contact de l'ammoniaque liquide.

PHOSPHURE DE SODIUM.

$PhNa^3$(?).

D'après Gay-Lussac et Thénard, le sodium chauffé légèrement en présence du phosphore, dans une atmosphère d'azote, s'y combine avec dégagement de chaleur. Cette observation a été confirmée par Davy, qui décrit le phosphure de sodium comme une masse d'un gris de plomb, s'enflammant à l'air en se transformant en phosphate de soude.

D'après Berlé, le phosphure de sodium ne se forme pas par la combinaison directe du phosphore et du sodium; quand on les chauffe ensemble dans un vase de porcelaine, leur volatilité les entraîne vers les parties froides de l'appareil avant qu'ils aient pu se combiner. D'autre part, on n'obtient pas non plus de phosphure, quand on fait passer le phosphore en vapeur sur le flux noir, ou quand on chauffe au rouge blanc un mélange de phosphate de soude et de charbon.

Bunsen a obtenu du phosphure de sodium, facile à reconnaître au dégagement d'hydrogène phosphoré inflammable qu'il fournit quand on l'humecte d'eau, en chauffant au rouge, dans des tubes à essais étroits, un fragment de sodium entouré de phosphate de soude pulvérisé ou d'un sel renfermant du phosphore.

Le phosphore projeté sur du sodium fondu dans un creuset en fer, placé dans une cloche pleine d'acide carbonique, s'y combine énergiquement (Vigier). Mais le phosphure ainsi obtenu n'a pas de composition définie et la préparation en est dangereuse. Pour maîtriser la réaction et obtenir un composé défini, sans excès de phosphore, voici comment M. Vigier conseille d'opérer :

« On verse dans une cornue tubulée, munie de son récipient, de l'huile de naphte ou des huiles de houille bien rectifiées, bouillant environ à 120 degrés. On introduit un globule de sodium et un morceau de phosphore, on chauffe, et dès que les deux corps sont en fusion, ils se combinent en produisant une légère lueur et une chaleur telle que le liquide distille rapidement. On voit alors le sodium surnager, entouré de pellicules noirâtres qui se détachent et tombent au fond de la cornue. Avec une baguette de verre on écrase cette matière pour qu'elle ne retienne pas des globules de sodium emprisonnés, et la combinaison continue à s'effectuer. On ajoute peu à peu le phosphore jusqu'à ce qu'il soit en excès; ce dont on est convaincu quand on voit le phosphore cristalliser sur les parois de la cornue refroidie.

« On traite ensuite le phosphure par du sulfure de carbone, et lorsqu'il est complètement débarrassé du phosphore, on le dessèche au bain-marie dans un courant d'acide carbonique.

« On obtient ainsi du phosphure de sodium pulvérulent.

« Ce composé se conserve dans l'air sec, mais se détruit promptement dans l'air humide. Au contact de l'eau et des acides, il donne un dégagement considérable d'hydrogène phosphoré.

« Le chlore l'attaque vivement en le transformant en chlorure de sodium et en perchlorure de phosphore.

« Mis en présence des éthers iodhydriques, il les transforme avec la plus grande facilité en iodure de sodium et en radicaux phosphorés. »

ARSÉNIURE DE SODIUM.

$AsNa^3$.

L'arsenic s'unit au sodium avec un dégagement considérable de chaleur. On obtient un produit plus pur en chauffant du sodium dans un courant d'hydrogène arsénié, provenant de l'arséniure de zinc par l'acide sulfurique étendu.

L'arséniure de sodium est décomposé par l'eau et par les acides faibles. Il se dégage de l'hydrogène arsénié, renfermant très peu d'hydrogène libre, en même temps qu'il se forme un dépôt brun, à l'aspect velouté, dont la composition correspond à la formule AsH; c'est l'hydrure d'arsenic solide pur (Janowsky).

Le contact seul de l'air humide suffit à décomposer l'arséniure de sodium et à en dégager de l'hydrogène arsénié.

Gay-Lussac et Thénard préparaient l'arséniure de sodium par combinaison directe du métal et de l'arsenic. Landolt a modifié ce procédé de la façon suivante : Il ajoute progressivement 3 équivalents de sodium en fragments à 1 équivalent d'arsenic pulvérisé, chauffé au rouge vif dans un creuset. Après chaque addition de sodium on recouvre le creuset, afin d'éviter les projections. Le mélange devient fluide dès que sa composition se rapproche de la formule $AsNa^3$. L'alliage ainsi obtenu est d'un bleu d'argent et possède une texture cristalline. Landolt en recommande l'emploi pour la préparation des arsines tertiaires (1).

(1) *Ann. der Chem.*, t. LXXXIX, p. 201.

SELS OXYGÉNÉS DE LA SOUDE.

HYPOCHLORITE DE SOUDE.

NaO,ClO.

Propriétés. — Philipps a réussi à l'obtenir à l'état cristallisé, par une évaporation rapide de la dissolution d'hypochlorite de soude. Jusque-là on ne le connaissait qu'à l'état dissous.

La solution d'hypochlorite de soude est généralement désignée dans l'industrie sous le nom d'*Eau de Labarraque*. Ses propriétés se confondent avec celles de l'hypochlorite de potasse.

La neutralisation de l'acide hypochloreux, dissous par la soude étendue, dégage $+9^{Cal},6$. Quant à la formation du mélange de chlorure et d'hypochlorite, résultant de l'action du chlore sur la lessive de soude, elle dégage $+25^{Cal},31$, d'après les mesures thermiques de M. Berthelot.

Préparation. — 1° On l'obtient industriellement, d'après les indications de Labarraque, en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution étendue de carbonate de soude, jusqu'à ce qu'il se produise une vive effervescence. Pour saturer une dissolution de 2500 parties de cristaux de soude dans 10000 parties d'eau, il faut employer la quantité de chlore correspondant à 576 parties de sel marin.

2° Mayer et Schindler préparent un mélange solide de chlorure de sodium et d'hypochlorite en faisant passer le chlore, provenant de 100 parties de sel marin, sur 19 parties de sel de soude sec humecté de 1 partie d'eau.

3° Payen recommande de décomposer une dissolution de chlorure de chaux par une quantité équivalente de carbonate de soude. D'après Soubeyran, la liqueur décantée, puis évaporée presque à sec dans le vide, se sépare en trois parties distinctes. Le fond de la capsule est occupé par des cristaux cubiques de sel marin; le liquide qui les surnage a conservé les propriétés du chlorure de sodium; enfin les parois supérieures sont enduites d'un sel grimpant souillé d'un peu d'eau mère, et qui, après avoir été lavé avec un peu d'eau et séché entre des doubles de papier buvard, conserve l'odeur et les propriétés des hypochlorites.

4° Pour obtenir une dissolution d'hypochlorite pur, il convient de neutraliser la dissolution aqueuse d'acide hypochloreux par une lessive de soude. C'est l'évaporation rapide de cette liqueur qui, d'après Philipps, fournit à l'état de pureté les cristaux d'hypochlorite signalés pour la première fois par Soubeyran.

CHLORITE DE SOUDE.

NaO,ClO^3.

D'après Millon, ce composé offre les mêmes particularités que le sel de potasse correspondant. Il résiste toutefois à une température plus élevée, et n'est entièrement décomposé en chlorure et en chlorate qu'à +250 degrés. Il se colore de même en jaune verdâtre au moment de sa décomposition, et fond un peu avant. Il est déliquescent. Ses dissolutions s'altèrent quand on les évapore lentement dans le vide.

On l'obtient en ajoutant un excès d'acide chloreux à une lessive de soude caustique. La liqueur se colore en rouge; par l'évaporation, l'excès d'acide chloreux est détruit, et il reste du chlorite mêlé d'un peu de chlorate et de chlorure. Quand on n'emploie pas un excès d'acide chloreux, par rapport à l'alcali de la lessive, il faut attendre une heure avant que la combinaison de l'acide et de la base soit accomplie.

CHLORATE DE SOUDE.

NaO,ClO^5.

Propriétés. — Le chlorate de soude cristallise dans le système cubique. Rammelsberg, en étudiant ses formes cristallines, a constaté qu'il peut offrir simultanément les deux espèces d'hémiédrie du système cubique; l'hémiédrie à faces parallèles et l'hémiédrie à faces inclinées. On y rencontre les faces du tétraèdre combinées avec celles du dodécaèdre pentagonal. De là résulte l'existence de l'hémiédrie symétrique et non superposable dans le système cubique. La forme dominante des cristaux de chlorate de soude est le cube ; les formes secondaires les plus fréquentes sont le dodécaèdre rhomboïdal, le dodécaèdre pentagonal et le tétraèdre. Quand ces diverses formes existent simultanément

G T P P T G

Fig. 8.

T G P P T

Fig. 9.

sur un même cristal, chacune des faces cubiques est limitée par six arêtes (fig. 8 et 9), parmi lesquelles les arêtes G sont les intersections du cube et du dodécaèdre pentagonal, les arêtes P celles du cube et du dodécaèdre pentagonal, les arêtes T celles du cube et du tétraèdre. La figure 8 représente un cristal *droit*, la figure 9 un cristal *gauche*. Les premiers cristaux dévient le plan de polarisation à droite, tandis que les seconds le dévient à gauche. La

déviation est d'ailleurs, dans l'un et l'autre cas, d'environ 3° 30′ par millimètre ; elle est proportionnelle à l'épaisseur. Il arrive parfois que des phénomènes de polarisation lamellaire font changer l'aspect des plaques quand on les tourne dans leur propre plan.

Marbach, à qui on doit la découverte de tous ces phénomènes, a reconnu que les dissolutions de chlorate de soude sont sans action sur la lumière polarisée, même quand on a eu soin de les préparer avec des cristaux exerçant des déviations de même sens. L'évaporation d'une telle solution de cristaux de même espèce donne des cristaux dextrogyres et lévogyres. On en conclut que l'arrangement moléculaire des cristaux se détruit dans l'acte de la dissolution.

Le chlorate de soude est anhydre et un peu hygrométrique. Sa densité est égale à 2,289 (Bœdecker), à 2,467 (Berthelot). Sa solubilité a été étudiée par Kremers. Il a trouvé que :

100 parties d'eau dissolvent à	0°.....	81,9	parties de chlorate de soude.
—	20°.....	99	—
—	40°.....	123,5	—
—	60°.....	147,1	—
—	80°.....	175,6	—
—	100°.....	232,6	—
—	120°.....	333,3	—

D'après M. Schlœsing, 100 parties d'eau dissolvent à la température de 12 degrés 89,3 parties de chlorate de soude. En faisant agir 100 parties d'eau sur un mélange de chlorate et de chlorure en excès, il a trouvé que les deux sels étaient respectivement dissous dans les proportions suivantes :

Température.	Chlorate de soude dissous.	Chlorure de sodium dissous.
—	—	—
12 degrés..	50,75	24,4
122 degrés..	249,6	11,5
Dissolution bouillante des deux sels refroidie à 12°....	68,6	11,5

Il résulte de là un moyen commode pour séparer les deux sels, d'après la différence de leurs solubilités.

La dissolution saturée de chlorate de soude bout à 132 degrés. Ces dissolutions se sursaturent facilement, et la température du point d'ébullition peut s'élever jusqu'à 135 degrés (Kremers).

M. Gernez a constaté qu'en introduisant dans une dissolution de chlorate de soude ainsi sursaturée une parcelle de cristal gauche, on obtient des cristaux gauches à l'exclusion des cristaux droits. Pareillement, une dissolution sursaturée des cristaux gauches touchée avec un cristal droit ne donne plus naissance qu'à des cristaux droits. On sait, au contraire, depuis les expériences de M. Marbach, qu'une dissolution faite avec l'une ou l'autre des modifications hémiédriques de chlorate de soude, donne par refroidissement un mélange, en quantités à peu près égales, de cristaux gauches et de cristaux droits.

Le tableau suivant, dressé d'après les indications de Kremers et de Gerlach, donne la densité des solutions de chlorate de soude :

NaO,ClO^5 dissous pour 100...	10	15	20	25	30	35
Densité....................	1,070	1,108	1,147	1,190	1,235	1,282

Ce sel est moins soluble dans l'alcool que dans l'eau; 1 partie exige pour se dissoudre 34 parties d'alcool à 83 degrés centésimaux.

La chaleur de dissolution du chlorate de soude est égale à $-5^{Cal},6$ (Berthelot).

Sa chaleur de formation, depuis la base et l'acide en dissolution étendue, est la même que celle du chlorure de sodium dans les mêmes conditions. Elle est égale à $+13^{Cal},7$, vers 19 degrés (Berthelot).

Depuis les éléments on a :

$$Cl + O^6 + Na = ClO^6Na \text{ solide, dégage.....} \quad + 85^{Cal},4.$$

La décomposition du chlorate de soude en chlorure et oxygène, rapportée à la température ordinaire, dégage $+12^{Cal},3$. A la température réelle de la réaction, c'est-à-dire 500 à 600 degrés, la quantité de chaleur pour le sel solide est à peu près la même, ainsi que M. Berthelot l'a établi par le calcul.

Le chlorate de soude possède toutes les propriétés chimiques du chlorate de potasse. Mais, comme il est plus difficile à préparer, et qu'il est un peu hygrométrique, on le remplace toujours par le sel de potasse dans toutes les réactions oxydantes. Il est donc inutile d'insister plus longtemps sur son histoire.

Préparation. — On obtient le chlorate de soude par plusieurs procédés :

1° On fait passer à refus un courant de chlore dans une dissolution concentrée de soude caustique ou de carbonate de soude. Il se forme d'abord de l'hypochlorite et du chlorure ; mais, par suite de l'élévation progressive de la température, l'hypochlorite se détruit à son tour en donnant du chlorure et du chlorate. On favorise cette transformation en faisant bouillir la liqueur quelque temps après le passage du chlore. Le changement de l'hypochlorite enchlorate :

$$3(ClO,NaO) \text{ dissous} = ClO^6Na \text{ dissous} + 2\,NaCl,$$

dégage $+18^{Cal},3$ (Berthelot).

Pour séparer le chlorate du chlorure, on ne peut avoir recours à leur différence de solubilité, comme dans la prépartion du chlorate de potasse. On s'exposerait ainsi à laisser dans les eaux mères une grande partie du chlorate de soude, comme le montrent les données numériques, publiées à ce sujet par M. Schlœsing (voy. p. 75). Il faut par suite recourir à l'alcool, dans lequel le chlorure de sodium est à peu près insoluble, et qui dissout assez bien le chlorate.

2° D'après Berzelius, le meilleur moyen pour obtenir le chlorate de soude pur est de neutraliser l'acide chlorique par la soude, ou bien de faire bouillir 9 parties de chlorate de potasse avec 7 parties de fluosilicate de soude et une

quantité d'eau suffisante ; on laisse déposer le fluosilicate de potasse, on décante la liqueur surnageante qui renferme le chlorate de soude dissous, et on l'évapore.

3° On peut encore, d'après Wittstein, préparer le chlorate de soude par double décomposition entre le chlorate d'ammoniaque et le carbonate de soude. On évapore au bain-marie, jusqu'à formation d'une bouillie cristalline, une dissolution de 3 parties de sulfate d'ammoniaque et de 5 parties de chlorate de potasse dans 15 parties d'eau bouillante. Après refroidissement, on ajoute à la masse quatre fois son poids d'alcool pour dissoudre le chlorate d'ammoniaque. On filtre, on décompose et l'on ajoute à la solution alcoolique filtrée 5 parties de carbonate de soude. On obtient ainsi du chlorate de soude qu'on sépare du carbonate d'ammoniaque en volatilisant celui-ci par une calcination ménagée.

4° Hopfer de l'Orme, Wittstein et Bœttger ont encore indiqué la décomposition d'une solution bouillante de bitartrate de soude par le chlorate de potasse. La liqueur refroidie laisse déposer le bitartrate de potasse ; on décante l'eau mère surnageante, on l'évapore à sec, et l'on reprend le résidu par l'alcool, qui dissout le chlorate de soude. Bœttger recommande de dissoudre 7 parties de cristaux de soude et 7,5 parties d'acide tartrique dans 24 parties d'eau, et d'y ajouter 6 parties de chlorate de potasse dissous dans 16 parties d'eau bouillante.

PERCHLORATE DE SOUDE.

NaO,ClO^7.

Propriétés. — Le perchlorate de soude est anhydre. Il cristallise en lamelles transparentes ou en rhomboèdres (Penny). Ce sel est déliquescent. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Cette propriété a conduit Serullas et M. Schlœsing à un procédé très simple de séparation de la potasse et de la soude.

Préparation. — On l'obtient :

1° En saturant une lessive de soude avec de l'acide perchlorique étendu, évaporant à sec et reprenant le résidu par l'alcool qui l'abandonne sous forme de lamelles transparentes (Serullas).

2° En décomposant le chlorate de soude par la chaleur. La transformation est plus nette qu'avec le sel de potasse, en ce sens que le dégagement d'oxygène s'arrête presque complètement dès que la matière a pris une consistance pâteuse. Le résidu est un mélange de chlorure de sodium et de perchlorate renfermant encore un peu de chlorate. On reprend par le moins d'eau possible, et l'on décante la solution sirupeuse pour la séparer du dépôt cristallin, formé de chlorure et de chlorate (Schlœsing).

HYPOBROMITE DE SOUDE.

NaO,BrO.

En faisant réagir le brome sur les lessives de soude étendues, Balard a constaté la formation d'un bromure et d'un hypobromite :

$$2Br + 2(NaO,HO) = NaBr + NaO,BrO + 2HO.$$

D'après MM. Berthelot et Thomsen, cette réaction dégage $+6^{Cal},0$, à 9 degrés. L'hypobromite ainsi formé possède un pouvoir décolorant comparable à celui de l'hypochlorite. Les acides faibles, tels que l'acide carbonique, en dégagent du brome. A l'ébullition, l'hypobromite se transforme en bromure et en bromate:

$$3(NaO,BrO) = 2NaBr + NaO,BrO^5.$$

La transformation finale de l'hypobromite en bromure et oxygène s'accomplit facilement avec les lessives alcalines concentrées. Ce phénomène correspond, en effet, au dégagement de chaleur maximum, d'après les déterminations de M. Berthelot. Ainsi, la transformation du système initial formé par 3 équivalents de brome gazeux et 6 équivalents de potasse étendue, dégage $57^{Cal},6$, $54^{Cal},0$ ou $74^{Cal},0$, suivant qu'il se transforme en bromure et hypobromite, en bromure et bromate, ou en bromure dissous et oxygène gazeux.

BROMATE DE SOUDE.

NaO,BrO^5.

Propriétés. — Ce sel cristallise au-dessus de + 4 degrés en petits cristaux anhydres, brillants, isomorphes avec ceux du bromate de potasse et du chlorate de soude. Ces cristaux sont, d'après Rammelsberg, des tétraèdres ou des octaèdres. Marbach a constaté qu'ils sont doués de la polarisation rotatoire. Quelques-uns présentent en outre des phénomènes de polarisation lamellaire. Une lamelle taillée parallèlement aux faces de l'octaèdre, montre trois secteurs limités par des lignes disposées comme les arêtes de l'icositétraèdre, projetées sur le plan de la lame. Quand une de ces lignes est parallèle ou perpendiculaire au plan du polariseur, le secteur opposé à cette ligne devient le plus sombre, de sorte que si l'on tourne le cristal de 90 degrés dans son propre plan, l'aspect redevient le même.

Au-dessous de 4 degrés, le bromate de soude cristallise en aiguilles à quatre pans qui s'effleurissent à l'air (Löwig).

La densité de ces cristaux est de 3,339 à 17°,5 (Kremers). Leur solubilité dans 100 parties d'eau est exprimée par la table suivante :

Température............	0°	20′	40′	60′	80′	100°
NaO,BrO^5 dissous........	27,54	34,48	50,25	62,5	75,75	90,9

Le bromate de soude donne facilement des solutions sursaturées. La dissolution saturée bout à 109 degrés (Kremers).

Ce sel fond au rouge en perdant de l'oxygène et en se transformant en bromure de sodium.

Préparation. — On l'obtient, comme le bromate de potasse, soit en fondant le chlorate de soude et le bromure de potassium, soit en faisant passer un courant de chlore dans une solution de carbonate de soude additionnée de brome, ou bien encore en traitant une lessive concentrée de soude caustique par du brome.

BROMATE DE SOUDE ET CHLORURE DE SODIUM.

On a décrit deux combinaisons de bromate de soude et de chlorure de potassium :

1° $2(NaO,BrO^5),NaBr,4HO$. — Marignac décrit ce sel double comme formé de cristaux clinorhombiques offrant les angles :

$$mm = 76°5'; \; ph^1 = 80°44'; \; pm = 94°10'; \; mp = 85°; \; mb^{1/2} = 136°20'.$$

2° $3(NaO,BrO^5),2NaBr,6HO$. — Cet hydrate possède exactement la même forme cristalline que le précédent.

On obtient ces deux combinaisons en sursaturant une lessive de soude avec du brome, chassant l'excès de brome et laissant refroidir. Le bromate de soude cristallise d'abord et l'on voit plus tard apparaître les prismes du sel double.

HYPOIODITE DE SOUDE (?).

$2NaO,IO$.

En calcinant le paraperiodate de soude à une température modérée, dans une cornue de verre, on obtient un résidu dont la composition est exprimée par la formule :

$$Na^2IO^3 \text{ ou } Na^4I^2O^6,$$

qui est celle d'un hypoïodite basique $2NaO,IO$ (Magnus et Ammermüller).

D'autres auteurs ont proposé différentes hypothèses au sujet de la constitution de ce composé.

Langlois et Lautsch le considèrent comme une combinaison d'iodite de soude et d'iodure de sodium :

$$3NaO,IO^3,NaI.$$

Rammelsberg admet qu'il renferme 3 équivalents d'iodure de sodium et 1 équivalent d'orthohyperiodate de soude :

$$3NaI,5NaO,IO^7,$$

ou plus probablement une combinaison, décomposable par l'eau, d'iodure de sodium et de peroxyde de sodium NaO^3.

Quoi qu'il en soit de ces formules diverses, toujours est-il que ce résidu possède les propriétés décolorantes de l'hypochlorite de soude.

Il absorbe l'humidité atmosphérique et l'acide carbonique en se colorant en jaune par suite de la mise en liberté d'un peu d'iode. Il se dissout difficilement dans l'eau en donnant une liqueur alcaline, qui perd ses propriétés décolorantes par l'ébullition en se transformant en iodure de potassium, en soude caustique et en iodate de soude :

$$6Na^2O^3I = 4NaI + 6NaO + 2(NaO,IO^5).$$

(Magnus et Ammermüller.)

Soumis à une calcination assez forte, l'hypoïodite de soude perd 2 équivalents d'oxygène et se transforme en un mélange d'iodure de potassium et de soude caustique.

IODATES DE SOUDE.

On connaît l'iodate neutre. L'existenee de l'iodate acide, admise par plusieurs auteurs, a été contestée par Rammelsberg et Ditte. On a décrit en outre des combinaisons de l'iodate de soude avec l'iodure, le bromure et le chlorure de sodium.

IODATE NEUTRE DE SOUDE.

$$NaOIO^5.$$

Propriétés. — Sel anhydre.—C'est le résidu qu'on obtient en desséchant les hydrates qui seront décrits plus bas, à la température de 150 degrés. Il conserve la forme des cristaux primitifs d'hydrate, mais en devenant opaque. Sa densité est égale à 4,277 (Kremers).

M. Ditte a obtenu l'iodate de soude en beaux cristaux en faisant dissoudre, à

chaud, l'hydrate desséché dans l'acide sulfurique etendu de son demi-poids d'eau ; la dissolution abandonnée sous une cloche en présence d'acide sulfurique monohydraté donne, au bout de quelques jours, de petits cristaux d'iodate de soude anhydre.

Il est soluble dans l'eau dont 100 parties dissolvent 7,25 d'iodate anhydre à 14°,5 d'après Gay-Lussac. La table de solubilité suivante est due à Kremers :

Température......................	0°	20°	40°	60°	80°	100°
NaO,IO^5 dissous dans 100 parties d'eau.	2,52	9,07	14,39	20,88	27,7	33,9

La densité de la solution saturée à 9 degrés est égale à 1,0698.

Il est insoluble dans l'alcool.

L'iodate anhydre fond au rouge en dégageant 24,5 pour 100 de son poids d'oxygène en même temps qu'une petite quantité d'iode. Le résidu est formé d'iodure de potassium légèrement alcalin (Gay-Lussac).—D'après Benckiser, le le poids du résidu d'iodure de sodium serait 75,79 pour 100 du poids primitif de l'iodate.

En maintenant la masse en fusion, elle dégage de l'iode d'une façon continue et finit par laisser un résidu d'hypoïodite de soude (Rammelsberg, Liebig).

L'acide chlorhydrique concentré décompose les dissolutions d'iodate de soude ; il se produit un dégagement de chlore, et la liqueur jaunit par suite de la formation d'une combinaison de chlorure de sodium et de trichlorure d'iode, mais ce composé ne forme pas de cristaux (F. Chol).

M. Ditte a obtenu des résultats différents ; l'action de l'acide chlorhydrique sur l'iodate de soude lui a donné des cristaux d'une combinaison d'iodate de soude et de chlorure de sodium d'après l'équation :

$$2(NaO,IO^5) + 6HCl = NaCl,NaIO^6 + ICl^3 + 2Cl + 4HO.$$

Hydrates. 1° $NaO,IO^5 + 2HO$.—Millon avait constaté que de zéro à 40 degrés, l'iodate de soude peut contenir des quantités d'eau qui varient de 43 à 8 pour 100. D'après ce savant, tous les hydrates de ce sel maintenus au-dessus de l'acide sulfurique perdent leur eau jusqu'à ce qu'ils n'en renferment plus que 8 pour 100, ce qui correspond à deux équivalents.

D'après M. Ditte cet hydrate se sépare des dissolutions aqueuses d'iodate de soude, maintenues à une température comprise entre 50 et 105 degrés, ou bien quand on les précipite par l'alcool.

L'hydrate obtenu par évaporation de la dissolution aqueuse étendue, ou par refroidissement de la dissolution concentrée et bouillante, cristallise en fines aiguilles soyeuses (Rammelsberg). Les cristaux sont d'autant plus brillants qu'on les a obtenus à une température plus élevée ou dans des solutions plus alcalines.

2° $NaO,IO^5 + 3HO$. — Cet hydrate se sépare en fines aiguilles à une température comprise entre 28 et 40 degrés. Il renferme 11,99 pour 100 d'eau (Ditte).

3° $NaO,IO^5 + 4HO$. — Il se dépose entre 24 et 28 degrés des dissolutions rendues fortement alcalines par une addition de soude caustique. Longs prismes

d'un éclat nacré, renfermant 15,46 pour 100 d'eau. Les cristaux des autres hydrates se transforment en prismes à 4 équivalents d'eau quand on les abandonne, pendant une journée, dans leur eau mère maintenue à 24-28 degrés (Ditte).

4° $NaO,IO^5 + 6HO$. — Longs prismes efflorescents, ou octaèdres volumineux qui se déposent vers 20 degrés. Ils contiennent 20,97 pour 100 d'eau (Millon, Penny, Ditte).

5° $NaO,IO^5 + 10HO$. — Longs prismes à 8 faces, terminés par une pyramide. Ils sont efflorescents, et renferment 31,25 pour 100 d'eau qu'ils perdent entièrement quand on les chauffe vers 150 à 160 degrés.

Abandonnés longtemps dans l'air sec, ils se transforment en l'hydrate à 2 équivalents d'eau (Rammelsberg). Desséchés quelque temps à 30 degrés, ils ne renferment plus que 11,99 pour 100 d'eau; c'est la composition de l'hydrate $NaO,IO^5,3HO$. Enfin, quand on les abandonne pendant quelque temps à l'air libre, à une température d'environ 24 degrés, leur composition correspond à celle de l'hydrate à 4 équivalents d'eau (Ditte).

L'hydrate $NaO,IO^5,10HO$ prend naissance quand on fait cristalliser les solutions d'iodate de soude à des températures comprises entre — 2 et + 20 degrés. Les dissolutions concentrées refroidies brusquement à zéro donnent de fines aiguilles. Une évaporation lente entre — 1 et + 2 degrés permet d'obtenir de beaux cristaux transparents (Ditte).

Les expériences de Millon indiquent l'existence probable d'hydrates à 12 et à 16 équivalents d'eau.

Préparation. — 1° Liebig a obtenu l'iodate de soude en faisant passer un courant de chlore dans l'eau tenant de l'iode en suspension jusqu'à la dissolution de celui-ci. On neutralise la liqueur par le carbonate de soude; une grande partie de l'iode se reprécipite, on le redissout par un nouveau passage de chlore, on neutralise de nouveau par le carbonate alcalin, et l'on continue alternativement l'action du chlore et du carbonate jusqu'à ce que l'iode soit entièrement combiné à la soude. Cela fait, on évapore la dissolution au dixième, et l'on ajoute à la liqueur encore tiède son demi-volume d'alcool. Il se forme ainsi un abondant précipité cristallin d'acide iodique qu'on débarrasse de l'eau mère qui l'imprègne par des lavages à l'alcool faible.

2° Le procédé indiqué par Serullas consiste à saturer incomplètement du chlorure d'iode par la soude caustique ou le carbonate de soude. Dans ces conditions, on n'observe pas de précipité comme cela a lieu dans la saturation incomplète du chlorure d'iode par la potasse. L'addition d'alcool concentré à cette liqueur y détermine un précipité très-abondant qu'on jette sur une toile et qu'on lave jusqu'à ce que celui-ci passe incolore. Le dépôt d'iodate de soude est fortement exprimé puis redissous dans l'eau et évaporé jusqu'à cristallisation.

3° On fait passer un courant de chlore dans une dissolution de carbonate de

soude tenant de l'iode en suspension; mais on s'expose ainsi à produire du periodate si l'on emploie le plus léger excès de chlore.

4° L'iodate de soude se forme encore dans l'action de l'iode sur le periodate basique de soude, ainsi que dans la décomposition par l'eau du composé $Na^4I^2O^6$ (hypoïodite ?) obtenu lui-même par la calcination modérée du paraperiodate (voy. p. 80 et 87).

BIIODATE DE SOUDE (?).

Serullas attribuait la composition d'un biiodate de soude au précipité cristallin qui se forme quand on ajoute de l'alcool à la liqueur provenant de la décomposition du trichlorure d'iode par la soude caustique. Il admettait la formation d'un iodate acide de soude, par analogie avec ce qui se passe quand on substitue la potasse à la soude. Mais d'après lui, le biiodate de soude hypothétique est détruit par l'eau, et l'on n'a pu le faire cristalliser de ses dissolutions aqueuses, qui ne donnent que de l'iodate neutre de soude quand on les évapore.

Rammelsberg et Ditte ont, de leur côté, cherché vainement à isoler le biiodate de soude en faisant cristalliser le sel neutre en présence d'un grand excès d'acide iodique.

Penny affirme, au contraire, avoir obtenu des bi et triiodates de soude en ajoutant au sel neutre une quantité convenable d'acide azotique.

Cette assertion est confirmée par Millon qui a réussi à former des iodates acides de soude, entièrement solubles, et se prenant en masses blanches presque gommeuses. Ces produits sont impurs et leur analyse n'a pas fourni de résultats décisifs.

COMBINAISONS DE L'IODATE DE SOUDE AVEC L'IODURE, LE BROMURE ET LE CHLORURE DE SODIUM.

Iodate de soude et iodure de sodium.

$3\,NaI, 2\,(NaO, IO^5), 40\,HO.$

Ce sont, d'après Marignac, des tables hexagonales. Angles: $a^1p = 115°7'$; $a^1a^3 = 133°10'$. Ce sel double est efflorescent et perd toute son eau à 100 degrés, puis dégage de l'oxygène mêlé d'une trace d'iode. L'eau bouillante et l'alcool froid le dissocient en iodure et iodate. L'acide sulfurique et l'acide azotique décomposent ces dissolutions aqueuses et en précipitent de l'iode et de l'acide iodique. L'acide chlorhydrique produit d'abord une décomposition du même ordre; mais, si l'on en verse un excès, l'iode se redissout en formant du chlorure d'iode (Mitscherlich).

On obtient ce composé en dissolvant l'iode dans une lessive de soude moyennement concentrée jusqu'à légère coloration brune, et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée à une température de 20 à 30 degrés (Mitscherlich,

Ditte). On peut remplacer la lessive caustique par une dissolution de carbonate de soude (Penny). Il se sépare d'abord des cristaux d'iodate qui se redissolvent et sont remplacés par des cristaux du sel double.

Les cristaux du sel double se déposent au bout de vingt-quatre heures du mélange des dissolutions d'iodate et d'iodure, ce dernier étant employé en excès.

D'après M. Ditte, la formule véritable de la combinaison d'iodate et d'iodure serait :

$$NaI,NaO,IO^5 + 16HO.$$

De son côté, Mitscherlich a décrit un composé où l'iodure et l'iodate sont unis à équivalents égaux :

$$NaI,NaO,IO^5 + 20HO.$$

Ce sel double cristallise en prismes à six pans portant des troncatures sur la base, à un seul axe optique. Il est inaltérable à l'air.

Iodate de soude et bromure de sodium.

$$2NaBr,NaO,IO^5 + 18HO.$$

Lamelles transparentes hexagonales, solubles dans l'eau et perdant 12 HO quand on les dessèche au-dessus de l'acide sulfurique.

On les obtient en abandonnant au refroidissement une dissolution concentrée et bouillante d'iodate de soude et d'iodure de potassium (Rammelsberg).

Iodate de soude et chlorure de sodium.

On a décrit deux combinaisons d'iodate de soude et de chlorure de sodium. La première a pour composition :

$$NaCl,NaIO^6,8HO.$$

Gros cristaux transparents, striés, d'un jaune pâle, perdant leur eau à 170 degrés. On les obtient en faisant bouillir une dissolution d'iodate de soude avec de l'acide chlorhydrique tant qu'il se dégage du chlore, et faisant évaporer dans le vide le liquide coloré en rouge orangé.

Rammelsberg a obtenu une seconde combinaison d'iodure et d'iodate, correspondant à la formule :

$$3NaCl,2NaIO^6,18HO.$$

Ce sel double cristallise en pyramides tricliniques portant des troncatures sur toutes les arêtes et tous les sommets. Leurs bases sont souvent maclées et elles présentent alors la forme de tables.

Angles : $a : b = 94°56'$; $b : c = 102°57'$; $a : c = 99°9'$; $g^1h^1 = 97°16'$; $ph^1 = 104°$; $pg^1 = 100°63'$. Rapport des axes, $a : b : c = 1,1309 : 1 : 1,0436$.

Ces cristaux perdent leur eau sous l'action de la chaleur, puis dégagent de l'oxygène et de l'iode en laissant un résidu alcalin. L'eau froide les dédouble en sel marin et en iodate de soude qu'on peut isoler à l'état d'hydrate.

On prépare ce sel double en faisant cristalliser une dissolution d'iodate de soude en présence d'un excès de chlorure de sodium. Il se forme encore quand on fait réagir le carbonate de soude sur le trichlorure d'iode, en présence d'une dissolution d'iodate de soude. Par refroidissement de la liqueur, on obtient d'abord une cristallisation d'iodate de soude, et le sel double se dépose ensuite.

Un autre procédé consiste à faire passer un courant de chlore dans une dissolution d'iodate de soude rendue fortement alcaline, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité de periodate de soude. L'eau-mère décantée donne d'abord une cristallisation de sel double, puis, plus tard, un dépôt de chlorure de sodium mêlé de chlorate de soude.

PERIODATES DE SOUDE.

On en a décrit trois :

Le periodate neutre ou métaperiodate.......	NaO,IO^7,
Le periodate bibasique ou paraperiodate.....	$2NaO,IO^7$,
Le periodate pentabasique................	$5NaO,IO^7$.

MÉTAPERIODATE DE SOUDE ANHYDRE.

NaO,IO^7.

Propriétés. — Cristaux incolores, transparents, appartenant au système quadratique, isomorphes avec les periodates d'argent, de lithine et d'ammoniaque (Rammelsberg).

Ce sel présente une réaction acide. Il est peu soluble dans l'eau. Il se transforme vers 300 degrés en iodate de soude. Une calcination plus énergique fournit un résidu d'iodure.

Préparation. — On l'obtient en décomposant le paradiperiodate de soude par un grand excès d'acide azotique étendu (Magnus et Ammermüller).

MÉTAPERIODATE DE SOUDE HYDRATÉ.

Premier hydrate, $NaO,IO^7,4HO$.

Propriétés. — Langlois envisage ce sel comme dérivant de l'acide periodique normal $IO^7,5HO$ dont 1 équivalent d'eau est remplacé par 1 équivalent de base.

Obtenu par évaporation de ses dissolutions à 50-60 degrés, il cristallise en

rhomboèdres rougissant le tournesol. Il devient anhydre par la dessiccation à 140 degrés ; la perte d'eau s'élève à 14,47 pour 100. A 275 degrés, il se transforme en iodate. Calciné au rouge, il laisse un résidu d'iodure s'élevant à 62,80 pour 100 du poids primitif.

Préparation. — On l'obtient en saturant le paradiperiodate de soude par l'acide periodique en dissolution aqueuse. Malgré l'emploi d'un excès de periodate bibasique, la liqueur conserve toujours une réaction acide. On doit la concentrer dans une étuve chauffée entre 50 et 60 degrés (Langlois, Magnus et Ammermüller).

Deuxième hydrate, $NaO,IO^7,6HO$.

Propriétés. — Ce sel cristallise en lames hexagonales dérivées d'un rhomboèdre de 94° 28′. Il possède une réaction acide. Il est efflorescent et se déshydrate à 100 degrés, ou à la température ordinaire en présence d'acide sulfurique. Il est soluble dans 12 parties d'eau froide. La perte de poids des cristaux atteint 18,68 pour 100 à 200 degrés. A 300 degrés, la transformation en iodate est complète, et la perte totale de poids par suite du départ de l'eau et de l'excès d'oxygène, s'élève de 24,97 à 26,9 pour 100. Le résidu est neutre et ne contient pas d'iodure de sodium (Rammelsberg). Les dissolutions aqueuses se colorent en rouge à l'air et contiennent alors de l'iodate de soude (Ihre).

Préparation. — On obtient cet hydrate en dissolvant le paradiperiodate de soude dans l'acide azotique très étendu et évaporant la liqueur (Rammelsberg).

PARADIPERIODATE DE SOUDE.

$$2NaO,IO^7.$$

On ne connaît pas ce sel à l'état anhydre, mais on en a décrit deux hydrates. Le premier :

$$IO^7,2NaO,3HO,$$

a été préparé par Magnus et Ammermüller, puis par Langlois. Il présente la même constitution que l'acide periodique normal, dans lequel 2 équivalents d'eau seraient remplacés par 2 équivalents de base.

Le second,

$$IO^7,2NaO,4HO,$$

a été obtenu par Ihre.

Premier hydrate, $2NaO,IO^7,3HO$.

Propriétés. — C'est une poudre cristalline, presque insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau bouillante, caractère très important et qui

permet de distinguer la soude de la potasse. Il est soluble dans l'acide azotique qui le transforme en métaperiodate, ainsi que dans l'acide acétique (Benckiser).

Il ne perd pas son eau à 200 degrés. Langlois y voit la preuve que cette eau est basique comme celle des orthophosphates acides, opinion qui a été contredite par Rammelsberg. Vers 220 degrés, il perd de 9,96 à 11,51 pour 100. A 275 degrés, il perd une partie de son oxygène en se transformant en iodate. A une température plus élevée, la perte totale en eau et en oxygène s'élève à 27,16 pour 100. Le résidu contient le composé Na^2IO^3 dont les propriétés correspondent à celles d'un hypoïodite mêlé d'iodure. L'équation suivante rend compte du phénomène :

$$IO^7,2NaO,3HO = IO,2NaO + O^6 + 3HO.$$

Au rouge, le résidu d'hypoïodite se décompose lui-même en laissant de l'iodure de sodium et de la soude caustique.

Le chlore transforme le periodate bibasique en suspension dans l'eau bouillante en métaperiodate, chlorate et chlorure :

$$6Na^2IO^9 + 6Cl = 6NaIO^8 + NaClO^6 + 5NaCl.$$

Quand on remplace l'iode par le chlore, on n'obtient que de l'iodate et de l'iodure, par suite de l'action destructive qu'exerce ce dernier sur le periodate :

$$2Na^2IO^9 + 2I = 3NaIO^6 + NaI.$$

Préparation. — 1° On prépare une lessive très concentrée d'hydrate de soude dans laquelle on fait dissoudre un poids d'iodate de soude égal à celui de la soude caustique ; on filtre cette liqueur, et on l'introduit dans un ballon de verre plongeant dans de l'eau maintenue à une température voisine de son point d'ébullition. On fait alors passer un courant de chlore dans la liqueur presque bouillante ; chaque bulle gazeuse est suivie d'un dépôt de paradiperiodate de soude (Langlois, Magnus et Ammermüller).

2° Lautsch conseille de faire dissoudre de l'iode dans une lessive concentrée de soude caustique, d'étendre la liqueur rouge avec de l'eau, et d'y faire passer un courant de chlore jusqu'à décoloration. Il suffit de concentrer le liquide pour obtenir un dépôt abondant de sel cristallisé.

Deuxième hydrate, $2NaO,IO^7,4HO$.

Ihre a obtenu cet hydrate en ajoutant de l'ammoniaque à une dissolution de métaperiodate de soude.

Il se carbonate légèrement à l'air et se transforme à 220 degrés en iodate de soude.

ORTHOPERIODATE DE SOUDE.

$5NaO,IO^7$ (?).

Rammelsberg attribue la composition d'un periodate pentabasique au résidu provenant de la calcination ménagée de l'iodate ou du paradiperiodate de soude.

MÉSOPERIODATE DE SOUDE.

$2(3NaO,IO^7),5HO$ ou $3NaO,IO^7,2HO$.

Ihre a obtenu ce composé en ajoutant du métaperiodate de soude à une lessive bouillante de soude caustique.

Il cristallise en petites tables hexagonales qu'il faut laver à l'abri de l'air pour les soustraire à l'action de l'acide carbonique.

Il perd son eau à 180 degrés.

HYPOSULFITES DE SOUDE.

Jusqu'à ces derniers temps on ne connaissait qu'un seul hydrate d'hyposulfite de soude, cristallisé en prismes clinorhombiques à 5 équivalents d'eau. Les travaux récents de MM. Parmentier et Amat ont fait connaître un cas de dimorphisme du sel ordinaire.

HYPOSULFITE DE SOUDE ORDINAIRE.

$NaO,S^2O^2 + 5HO$.

Propriétés. — Gros prismes obliques incolores, inaltérables à l'air. Leur forme cristalline a été étudiée par Rammelsberg et de Senarmont. Voici les mesures de ce dernier savant :

Angles : $Mg^1 = 71°15'$; $M : P = 76°50'$; $M : h = 76°5'$; $g^3 : g^1 = 55°45'$;
$d : g^1 = 76°40'$; $e : g^1 = 75°$; $i : g^1 = 54°15'$.

« La bissectrice est normale à la face g^1, le plan des axes optiques fait avec les normales aux faces h, et P des angles respectivement égaux à 49 degrés et 125°5' pour la lumière rouge, à 47 degrés et 123°5' pour la lumière violette. Les courbes isochromatiques présentent donc à un très haut degré la même irrégularité que dans le borax. L'angle apparent des axes optiques, observé au travers des faces g^1, est d'environ 100 degrés. La bissectrice est l'axe d'élasticité optique maximum. »

Sa densité est 1,672 (Buignet) ; 1,734 (Schiff) ; 1,736 à 10 degrés après fusion et refroidissement (H. Kopp). La fusion augmente le volume du sel d'environ 5 pour 100. Le sel liquéfié reste longtemps en surfusion (Rammelsberg).

Les cristaux d'hyposulfite commencent à s'effleurir vers 33 degrés (Pape). Ils subissent la fusion aqueuse vers 45 degrés (Kopp), vers 48 degrés (Debray, Kremers), vers 50 degrés d'après Mulder. Leur tension de vapeur est constante à cette température, jusqu'à l'élimination complète de l'eau de cristallisation (Debray). Dans le vide sec, les cristaux se déshydratent presque complètement au bout de deux mois.

L'hyposulfite de soude se dissout dans l'eau en produisant un abaissement considérable de température. 110 parties du sel dissous dans 100 parties d'eau à 10 degrés produisent un abaissement de 18°,7 (Rüdorff). La chaleur de dissolution est égale à — $5^{Cal},8$ (Berthelot), — $5^{Cal},7$ (Thomsen).

La table suivante indique la solubilité du sel anhydre dans 100 parties d'eau, d'après Mulder :

Température	16°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	47°
Sel anhydre dissous dans 100 parties d'eau.	65	69	75	82	89	98	109	114

Kremers a donné des nombres un peu différents :

Température	0°	20°	40°	60°
Sel dissous	47,6	69,5	104,2	192,3

D'après Schiff, 100 parties d'eau à 19°,5 peuvent dissoudre 171 parties de sel hydraté (ce qui correspond à 108,9 de sel anhydre) en donnant une solution d'une densité de 1,3875. Cette solubilité et cette densité anormales doivent être attribuées à une sursaturation partielle.

L'hyposulfite de soude possède, en effet, une tendance très marquée à former des dissolutions sursaturées. Kremers a pu dissoudre ainsi jusqu'à 217,4 de sel desséché dans 100 parties d'eau. Baumhauer a constaté qu'une dissolution dans cet état peut être refroidie jusqu'à — 10 degrés sans se solidifier, mais il suffit de l'ensemencer avec un cristal de sel hydraté, pour qu'elle fasse prise aussitôt avec un dégagement de chaleur considérable. Cette élévation de température est toujours inférieure au point de fusion du sel (47°,9), d'après les expériences de MM. Parmentier et Amat.

La table suivante indique, d'après Schiff, les densités des dissolutions saturées d'hyposulfite de soude, aux diverses températures :

Température....	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
Densité.......	1,206	1,053	1,081	1,109	1,138	1,168	1,199	1,230	1,262	1,295

L'hyposulfite de soude est insoluble dans l'alcool.

Sa dissolution aqueuse présente une saveur fraîche, puis amère, et à la fois alcaline et sulfureuse. Conservée à l'abri de l'air, elle dépose peu à peu du soufre, jusqu'à ce qu'elle soit complètement métamorphosée en sulfite ; à l'air, le sulfite est oxydé et l'on obtient en définitive une dissolution de sulfate.

L'hyposulfite de soude devient complètement anhydre à 215 degrés ; à partir de 220 degrés, il se décompose avec séparation de soufre.

Chauffé vers 400 degrés, il donne des vapeurs de soufre et un liquide noir qui se prend par le refroidissement en une masse jaune de pentasulfure de sodium mêlé à du sulfate de soude :

$$4\,S^2O^3Na = 3\,SO^4Na + NaS^5.$$

A une température un peu plus élevée, bien qu'inférieure à la fusion du verre, le polysulfure est détruit à son tour avec sublimation de soufre. L'équation suivante représente l'état final des produits de la calcination de l'hyposulfite :

$$4\,S^2O^3Na = 3\,SO^4Na + NaS + S^4.$$

La dissolution aqueuse donne, avec divers sels métalliques, d'intéressantes réactions dont on a tiré profit dans l'analyse quantitative :

Elle précipite, complètement à l'ébullition, les sels d'alumine ; il y a dégagement d'acide sulfureux, et le soufre devenu libre se dépose en même temps que l'alumine (Chancel) :

$$Al^2O^3,3\,SO^3 + 3(NaO,S^2O^2) = Al^2O^3 + 3\,S + 3\,SO^2 + 3(NaO,SO^3).$$

Chauffée sous pression entre 130 et 140 degrés, avec les sels de fer, elle les transforme en sulfure (Wolcott Gilbs).

Elle précipite à l'état de sulfure cuivreux les dissolutions bouillantes des sels de cuivre (Flajolot). Il en est de même pour les dissolutions de nickel et de cobalt. Il se forme sans doute de l'hyposulfate de soude. La précipitation de zinc reste incomplète et n'a lieu qu'à 120 degrés.

Elle dissout les iodures de plomb, de mercure et d'argent en donnant des hyposulfites doubles.

Elle dissout également le sulfate de plomb, et s'oppose à la précipitation de ce dernier par les méthodes ordinaires (Field).

Elle forme avec le sulfate de chaux un hyposulfite soluble de soude et de chaux qu'on peut précipiter par l'addition d'alcool (Diehl).

Signalons enfin la réaction caractéristique de la dissolution d'hyposulfite en présence de l'iode dissous dans l'alcool ou dans les iodures alcalins ; la décoloration est immédiate, et l'hyposulfite est transformé en tétrathionate :

$$2(S^2O^2,NaO) + I = NaI + S^4O^5,NaO.$$

Cette réaction est devenue la base de l'une des méthodes les plus générales de l'analyse volumétrique.

Quand on introduit l'iode dans une dissolution à équivalents égaux de sulfite et d'hyposulfite de soude, on obtient du trithionate et de l'iodure :

$$NaO,S^2O^2 + NaO,SO^2 + I = NaI + NaO,S^3O^5.$$

(Spring.)

Préparation. — On l'obtient par un grand nombre de méthodes :

1° Le procédé classique des laboratoires consiste à faire bouillir pendant quelque temps une dissolution de sulfite de soude avec du soufre et à faire cristalliser la liqueur filtrée. En remplaçant le sulfite de soude par le bisulfite, on n'obtient que du sulfate mêlé de traces d'hyposulfite (Fayet).

2° On fait passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution de polysulfure de sodium jusqu'à décoloration ; la liqueur filtrée donne une cristallisation d'hyposulfite quand on l'évapore.

3° On commence par préparer du monosulfure en chauffant au rouge un mélange de 4 parties de sulfate de soude et de 1 partie de charbon. On humecte d'eau la masse refroidie, et on la soumet, en couche mince, à l'action de l'acide sulfureux (Anthon).

4° Lenz et Capaun conseillent de faire passer un courant d'acide sulfureux dans une solution de polysulfure, ou de mêler une dissolution de sulfite de soude à une lessive de soude qu'on a fait bouillir avec du soufre pour la transformer en polysulfure.

5° Walcher a proposé de calciner modérément un mélange de 32 parties de sel de soude sec et de 10 parties de soufre, de façon à obtenir un sulfite qu'on dissout dans l'eau et qu'on fait digérer avec un excès de soufre.

6° Industriellement, on fait passer un courant d'acide sulfureux sur de la charrée de soude mise en suspension dans 4 à 5 fois son poids d'eau. Le sulfure de calcium qu'elle renferme se transforme ainsi en hyposulfite de chaux qui se dissout. On laisse déposer, on décante le liquide clair et on le décompose par le sulfate de soude. Les cristaux d'hyposulfite de soude obtenus par l'évaporation de la dissolution sont colorés en jaune. On les purifie par une seconde cristallisation.

7° Signalons enfin l'intéressante réaction, étudiée par Spring, de l'iode sur un mélange à équivalents égaux de monosulfure de sodium et de sulfite de soude :

$$NaS + NaO,SO^2 + I = NaI + NaO,S^2O^2.$$

L'action d'une nouvelle quantité d'iode sur l'hyposulfite transforme celui-ci, comme on l'a vu, en tétrathionate de soude, ou bien en trithionate si la liqueur renfermait un excès de sulfite.

HYPOSULFITE DE SOUDE DIMORPHE.

$$NaO,S^2O^2 + 5HO.$$

En refroidissant des dissolutions sursaturées d'hyposulfite ordinaire dans un mélange réfrigérant, à l'abri de l'air, MM. Parmentier et Amat ont observé la production d'aiguilles très fines, d'une longueur de plusieurs centimètres. La température du liquide s'élève, mais sans dépasser 32 degrés, tandis que la formation de l'hyposulfite ordinaire dégage une quantité de chaleur plus considérable, suffisante pour échauffer la masse jusqu'au voisinage de 47°,9.

Les cristaux ainsi obtenus, ensemencés dans des dissolutions sursaturées d'hyposulfite de soude, ont reproduit des cristaux identiques qui se détruisent au contact d'une parcelle d'hyposulfite ordinaire, en se transformant en gros prismes du sel normal.

Quand on cherche à isoler les aiguilles fines d'hyposulfite par décantation de l'eau mère et compression entre des doubles de papier, ils se transforment aussitôt en hyposulfite ordinaire, dont l'atmosphère contient toujours des germes.

Ces aiguilles constituent une variété dimorphe de l'hyposulfite normal, dont elles possèdent exactement la composition.

Un certain nombre de caractères permettent de distinguer ces deux modifications. L'hyposulfite ordinaire fond à 47°,9, tandis que les aiguilles du nouveau sel fondent à 32 degrés. Au contact du sel ordinaire, le sel fondant à 32 degrés se transforme avec dégagement de chaleur, et les cristaux deviennent opaques de proche en proche à partir du point touché. Si l'on opère la transformation à 32 degrés, le thermomètre monte à 47°,9 et une partie du sel entre en fusion.

Les aiguilles du sel fondant à 32 degrés paraissent appartenir, comme les prismes du sel ordinaire, au système clinorhombique.

La possibilité de produire à volonté des cristaux de l'une ou l'autre modification par un ensemencement convenable, montrent que les dissolutions renferment le sel sous un même état. Il en résulte que la chaleur de transformation de la modification nouvelle est égale à la différence entre la chaleur de dissolution des deux sels. Or d'après M. Berthelot, la chaleur de dissolution de l'hyposulfite ordinaire est égale à $-5^{Cal},8$; MM. Parmentier et Amat ont trouvé $-4^{Cal},4$ pour la chaleur de dissolution du sel cristallisé en aiguilles. La chaleur de transformation du sel fondant à 32 degrés est donc $+1^{Cal},4$.

HYPOSULFITE DOUBLE DE POTASSE ET DE SOUDE.

$$KO,NaO,2S^2O^2.$$

M. Spring a obtenu ce sel double par l'action ménagée de l'amalgame de sodium sur une dissolution de tétrathionate de potasse :

$$KO,S^4O^5 + Na = KO,NaO,2S^2O^2.$$

En présence d'un excès d'amalgame, on n'obtient qu'un mélange de sulfures et de sulfites doubles.

Le trithionate de potasse se dédouble, sous l'action de l'amalgame de sodium, en un mélange de sulfite et d'hyposulfite de potasse et de soude :

$$2(KO,S^3O^5) + Na^2 = KO,NaO,2S^2O^2 + KO,NaO,2SO^2.$$

HYDROSULFITE DE SOUDE.

NaO,S^2O^3H.

Propriétés. — Schœnbein avait constaté qu'une solution d'acide sulfureux, mise en contact avec du zinc, acquiert en quelques instants une coloration jaune et la propriété de décolorer énergiquement l'indigo et le tournesol. Il admettait que, sous l'influence du zinc et de l'acide sulfureux, l'oxygène combiné se convertît en ozone.

M. Schutzenberger a prouvé que le phénomène de décoloration est dû à une réduction et non à une oxydation. En outre, la liqueur conservant ses propriétés quand on l'a séparée du zinc, il en conclut que la réduction ne peut être attribuée à une action simultanée du métal et de l'acide sulfureux, mais qu'elle est due à un composé spécial.

Ce composé défini, qu'il est parvenu à isoler, est le sel de soude d'un acide particulier, différant de l'acide sulfureux par la substitution de 1 équivalent d'hydrogène à 1 équivalent d'oxygène : c'est l'acide hydrosulfureux, dont M. Schutzenberger est parvenu à isoler le sel de soude.

L'hydrosulfite de soude cristallise en aiguilles incolores; elles s'effleurissent dans le vide sec, en se transformant en une poudre blanche qui résiste beaucoup mieux à l'action de l'air que le sel humide.

Ce corps est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool fort.

Après son oxydation à l'air, il laisse un résidu uniquement formé de bisulfite de soude, et l'oxydation n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz sulfureux.

La dissolution d'hydrosulfite de soude décolore instantanément le sulfate d'indigo et le tournesol. Elle donne avec les dissolutions de sulfure de cuivre un précipité d'hydrure de cuivre, qui se transforme en sulfure au contact de l'acide sulfureux. Elle réduit énergiquement les sels d'argent et de mercure, avec précipitation de mercure et d'argent métalliques. Elle décolore le permanganate de potasse. Elle s'oxyde rapidement à l'air en s'échauffant considérablement et se transformant en bisulfite. La chaleur dégagée est égale à + 34 Calories par équivalent d'oxygène absorbé (Berthelot).

Les cristaux d'hydrosulfite de soude, desséchés dans le vide, puis chauffés dans un tube, dégagent un peu d'eau, de l'acide sulfureux, des vapeurs de soufre, et laissent un résidu formé de sulfate de soude et de sulfure de sodium.

Préparation. — On remplit un flacon de copeaux de zinc, sur lesquels on verse une dissolution concentrée de bisulfite de soude. On bouche le flacon et on le refroidit en l'immergeant dans une cuve remplie d'eau. Le zinc se dissout partiellement, sans dégagement d'hydrogène, et le liquide reste incolore. Au bout d'une demi-heure, la réaction est terminée, et il se dépose une cristallisation abondante de sulfite double de zinc et de plomb.

Voici comment M. Schutzenberger recommande d'opérer pour isoler le bisulfite de soude cristallisé à l'état de pureté :

« Le liquide, dont le volume occupe environ un demi-litre, est versé dans un ballon de 2 litres, aux trois quarts plein d'alcool concentré ; on bouche hermétiquement ; il se forme tout de suite un premier dépôt cristallin, adhérent aux parois, en grande partie formé de sulfate double de zinc et de sodium, mélangé à une certaine proportion du produit actif, dont la majeure partie reste en solution alcoolique. Lorsqu'on traite le dépôt par l'eau, il se dissout partiellement, en laissant un abondant résidu cristallin de sulfite double peu soluble. Le *liquide alcoolique* clair, décanté dans un flacon qu'il doit remplir complètement, et bien bouché, est abandonné à lui-même dans un endroit frais. Au bout de quelques heures, il se prend presque en masse cristalline composée d'un feutrage de fines aiguilles incolores. On jette le tout sur une toile et l'on exprime rapidement ; il reste sur la toile une quantité relativement considérable de matière solide, active, tandis que l'alcool filtré est complètement dépourvu de pouvoir décolorant. La masse ainsi obtenue s'échauffe instantanément ; aussi faut-il se hâter de la mettre dans le vide aussi parfait que possible. »

La formation de l'hydrosulfite peut s'exprimer par l'équation :

$$3(S^2O^4,NaO,HO) + Zn = 2SO^2NaO + 2SO^2ZnO + S^2O^2,HO,NaO + HO.$$

On obtient également de l'hydrosulfite quand on remplace le zinc par d'autres métaux qui décomposent l'eau en présence des acides, tels que le fer, le manganèse, le magnésium.

L'hydrosulfite se forme encore par l'électrolyse des dissolutions de bisulfite de soude, placées dans un vase poreux entouré d'acide sulfurique étendu. L'électrode négative plonge dans le bisulfite, qui se transforme progressivement en hydrosulfite, sans dégagement d'hydrogène, tandis que l'oxygène se dégage au pôle positif.

On peut encore remplacer l'acide azotique d'un élément de Bunsen par une dissolution de bisulfite de soude. En reliant les deux pôles par un fil extérieur au couple, on obtient un véritable élément de pile, d'une force électro-motrice presque égale à celle du couple Bunsen, et dont l'intensité reste constante pendant plusieurs heures.

SELS DE LA SÉRIE THIONIQUE.

PENTATHIONATE DE SOUDE (?).

NaO,S^5O^5.

Ce sel est très instable et n'a pu être isolé à l'état solide. On l'obtient en dissolution, en saturant l'acide pentathionique par la soude.

TÉTRATHIONATE DE SOUDE.

NaO,S^4O^5.

Propriétés. — Ce sel fond à une douce chaleur dans son eau de cristallisation, avec dégagement d'acide sulfureux et séparation de soufre (Kessler).

L'amalgame de sodium le dédouble nettement en hyposulfite (Spring).

Préparation. — Il se forme dans un grand nombre de circonstances :

1° Par l'action de l'iode sur l'hyposulfite de soude :

$$2(NaO,S^2O^2) + I = NaI + NaO,S^4O^5.$$

2° Dans l'oxydation de l'hyposulfite de soude par le perchlorure de fer, le trichlorure d'or, ou le chlorure cuivrique. Dans le cas du perchlorure de fer, le phénomène peut se présenter par l'équation :

$$2(NaO,S^2O^2) + Fe^2Cl^3 = NaCl + 2FeCl + NaO,S^2O^5.$$

3° Par l'addition d'acide chlorhydrique à un mélange d'hyposulfite de soude et d'iodate de potasse :

$$12(NaO,S^2O^2) + KO,IO^5 + 6HCl = 6(NaO,S^4O^5) + KI + 6NaCl + 6HO.$$

On n'a pu réussir à le préparer par la neutralisation de l'acide tétrathionique, à l'aide d'une dissolution de carbonate de soude, ni par double décomposition entre le tétrathionate de plomb et le sulfate de soude. Dans ces conditions, on n'obtient qu'un mélange de soufre de sulfite et de sulfate de soude.

TRITHIONATE DE SOUDE.

NaO,S^3O^5.

Ce sel ne se forme pas dans les conditions où l'on obtient le trithionate de potasse. Rathke, en mélangeant des dissolutions concentrées de trithionate de potasse et de bitartrate de soude, refroidissant la liqueur à zéro et évaporant dans le vide sec l'eau mère séparée par décantation du dépôt de bitartrate de potasse, a recueilli une poudre blanche, formée de trithionate de soude, renfermant un peu de soufre et de sulfate de soude. Les acides décomposent ce produit à la façon de l'hyposulfite.

D'après Kessler, le produit obtenu par Rathke ne contiendrait pas de trithionate et ne serait qu'un mélange de sulfate et d'hyposulfite, dont la cristallisation est accompagnée d'un dégagement continu d'acide sulfureux.

On a vu plus haut que, d'après Spring, l'iode transforme en trithionate et

iodure une dissolution, en proportions équivalentes, de sulfite et d'hyposulfite de soude.

DITHIONATE OU HYPOSULFATE DE SOUDE.

$$NaO,S^2O^5.$$

Propriétés. — On a décrit deux hydrates de ce sel :

1° Le premier, dont la composition correspond à

$$Na,OS^2O^5 + 4HO,$$

cristallise par l'évaporation lente de ses dissolutions aqueuses en grands prismes orthorhombiques, inaltérables à l'air (Heeren). Leur densité est 2,189 (Topsoë). Ils sont efflorescents et se dissolvent dans 2,1 parties d'eau à 16 degrés, et dans 1,1 partie d'eau bouillante. Cette dissolution a une saveur très amère; elle ne s'altère ni par le contact de l'air ni par une ébullition prolongée.

L'hyposulfate de soude est insoluble dans l'alcool.

L'acide chlorhydrique fumant reprécipite ce sel de ses dissolutions aqueuses.

L'amalgame de sodium décompose lentement les dissolutions d'hyposulfate de soude en les transformant intégralement en sulfite :

$$S^2O^5,NaO + Na = 2(NaO,SO^2).$$

2° Le second hydrate a pour composition :

$$NaO,S^2O^5 + 12HO.$$

On l'obtient en ajoutant de l'acide sulfureux à la dissolution aqueuse du sel précédent et l'évaporant vers + 5 degrés. Il est en gros cristaux semblables à ceux du phosphate de soude. Une chaleur modérée leur fait perdre 8 équivalents d'eau; en les exprimant dans du papier, on obtient alors une masse spongieuse d'hydrate, $NaO,S^2O^5,4HO$.

Préparation. — On l'obtient en décomposant une dissolution bouillante d'hyposulfate de baryte ou de manganèse par le carbonate de soude. On filtre pour séparer le carbonate précipité. La liqueur évaporée donne des cristaux d'hyposulfate à 4 équivalents d'eau.

Bunte le prépare en décomposant par la chaleur l'éthylhyposulfite de soude, $C^4H^5S^4O^6Na$. Ce sel, maintenu longtemps à 100 degrés, perd 37 pour 100 de son poids, en laissant un résidu de dithionate de soude. Il se forme en même temps du bisulfure d'éthyle qui distille :

$$2(S^4O^6NaC^4H^5) = 2(S^2O^5,NaO) + S^4(C^4H^5)^2.$$

Quant à l'éthylhyposulfite, on l'obtient en chauffant, au réfrigérant ascen-

dant, 1 molécule de bromure d'éthyle avec 1 molécule d'hyposulfite de soude en dissolution aqueuse. La réaction est terminée au bout d'une demi-heure. La masse, évaporée à sec et reprise par l'alcool bouillant, donne une cristallisation de lamelles soyeuses d'éthylhyposulfite de soude.

SULFITES DE SOUDE.

On connaît deux sulfites de soude :

Le monosulfite neutre..................... NaO,SO^2.
Le bisulfite anhydre ou métasulfite .... $NaO,2SO^2$.

Quant aux hydrates de bisulfite normal $NaO,HO,2SO^2$, signalés par quelques auteurs, leur existence paraît au moins douteuse, depuis les recherches de M. de Forcrand.

Nous décrirons en outre :

Le sulfite double de potasse de soude........ $KO,NaO,2SO^2$.
Le sulfite double de soude et d'ammoniaque.. $AzH^3,2NaO,HO,2SO^2 + 8HO$.

SULFITE NEUTRE.

NaO,SO^2.

Sel anhydre. — Il est inaltérable à l'air; il se combine énergiquement à l'eau et se prend en une masse cristalline d'hydrate. D'après Kremers, 100 parties d'eau en dissolvent 14,1 parties à zéro, 25,8 parties à 20 degrés, 49,5 parties à 40 degrés. Sa chaleur de dissolution est égale à $+1^{Cal},25$ à 10 degrés (de Forcrand).

Ce sel cristallise à la température ordinaire dans les dissolutions de bisulfite rendues fortement alcalines.

Il se précipite encore des solutions saturées, quand on les chauffe au delà de 33 degrés, température qui correspond au maximum de solubilité de l'hydrate. C'est là un phénomène analogue à la précipitation du sulfate de soude anhydre au sein des dissolutions chauffées au delà de 33 degrés (Rammelsberg, Schultz-Sellack).

Sel hydraté, $NaO,SO^2 + 7HO$. — Cristaux clinorhombiques, dont la forme cristalline a été déterminée par Rammelsberg et Marignac. Densité : 1,561 (Boigrat). Réaction alcaline. Saveur fraîche, puis sulfureuse. Ces cristaux sont efflorescents et deviennent opaques à l'air. Leur maximum de solubilité est situé vers 33 degrés. La chaleur de dissolution du sel hydraté est égale à $-5^{Cal},55$ à $+10$ degrés.

M. de Forcrand a déduit de ce nombre et de celui qui correspond à la dissolution du sel anhydre :

NaO,SO^2 sol. + 7 HO sol. = NaO,SO^2,7 HO sol....... + 1Cal,75,
NaO,SO^2 sol. + 8 HO liq. = NaO,SO^2,7 HO sol....... + 6Cal,80.

La neutralisation de l'acide sulfureux par les équivalents successifs de soude donne, d'autre part,

S^2O^4 (2 éq. = 4 lit.) + NaO (1 éq. = 2 lit.).... + 16Cal,55,
S^2O^4 (2 éq. = 4 lit.) + 2 NaO (1 éq. = 2 lit.)... + 15Cal,20 × 2.

Il en résulte que l'action d'un deuxième équivalent de soude sur le bisulfite, formé à l'instant même, dégage + 13Cal,91.

Les données précédentes conduisent aux chaleurs de formation suivantes, pour le sel anhydre séparé de l'eau :

S + O^3 + Na = SO^3Na solide.................. + 130Cal,5,
SO^2 gaz + NaO anhydre = SO^3Na solide........... + 45Cal,75.

Le sulfite neutre dissous est partiellement décomposé par HCl étendu, avec formation de chlorure. M. de Forcrand a obtenu, en effet, à + 12 degrés :

2 $NaSO^3$ étendu + 2 HCl (1 éq. = 2 lit.).............. — 1Cal,4.

Le sulfite de soude hydraté perd toute son eau à 150 degrés, sans éprouver la fusion aqueuse. Chauffé à une température plus élevée, il fond en une masse jaune rougeâtre qui renferme 1 équivalent de monosulfure et 3 équivalents de sulfate (Rammelsberg, Fourcroy, Vauquelin).

L'iode ajouté à la dissolution aqueuse de sulfite neutre le transforme en sulfate (W. Spring).

On obtient facilement le sulfite neutre en divisant en deux parties égales une dissolution de carbonate de soude, sursaturant l'une d'elles par l'acide sulfureux, puis y ajoutant la seconde. Une portion du sel se dépose immédiatement en une masse cristallisée, l'autre se sépare des eaux mères par évaporation, dans une atmosphère d'azote sec, en gros cristaux transparents.

Les cristaux de sel de soude absorbant très facilement l'acide sulfureux en perdant leur eau de cristallisation, on peut opérer sur le carbonate de soude solide qui se transforme bientôt en une bouillie cristalline de bisulfite. On le ramène à l'état de sulfite neutre en y mêlant un poids de cristaux de soude égal à celui qu'on avait soumis à l'action de l'acide sulfureux.

Muspratt, en évaporant sur l'acide sulfurique la dissolution de sulfite de soude, a obtenu de gros prismes obliques, efflorescents de l'hydrate :

$$NaO,SO^2 + 10\,HO,$$

se transformant à l'air en une poudre blanche, qui est un mélange de sulfite et de sulfate de soude.

Aucun autre auteur n'a pu reproduire le sel de Muspratt. Quant à l'hydrate ordinaire, il ne renfermerait que 6 équivalents d'eau, d'après de nouvelles analyses de Rammelsberg.

BISULFITE ANHYDRE OU MÉTASULFITE.

$NaO,2SO^2$.

Il est en cristaux inaltérables à l'air (de Forcrand). Il rougit le tournesol et possède une saveur sulfureuse désagréable. Sa solubilité dans l'eau est inférieure à celle du sulfite neutre. L'alcool le précipite de ses dissolutions aqueuses (Muspratt).

Les données thermiques suivantes sont dues à M. de Forcrand :

« La chaleur de dissolution du bisulfite anhydre (1 partie de sel + 60 parties d'eau est de $-2^{Cal},62$ à $+10$ degrés.

« La dissolution, traitée immédiatement par 1 équivalent de soude, a dégagé $+14^{Cal},10$.

« En dissolvant ce composé dans la soude étendue, on a trouvé $-11^{Cal},61$. Ce nombre augmenté de la chaleur de dissolution dans l'eau ($-2,62$), prise en sens contraire, donne $+14^{Cal},23$.

« Le mélange des dissolutions S^2O^4 et NaO, mélange qui dégage $+16^{Cal},55$, porté à 100 degrés pendant plusieurs heures et traité après refroidissement par un second équivalent de soude, a fourni $+14^{Cal},15$. D'autre part, l'action d'un second équivalent de soude sur la dissolution de bisulfite formée à l'instant même est $13^{Cal},81$.

« La différence entre $+13^{Cal},81$ et $+14^{Cal},15$ est trop faible pour que l'on puisse en conclure aussi un changement dans la constitution des dissolutions de bisulfite de soude.

« Il en résulte que les dissolutions de bisulfite de soude, formées à l'instant même par l'union de l'acide et de la base dissous, se comportent comme si elles contenaient tout d'abord du métasulfite dissous, le bisulfite normal n'existant pas ou bien se transformant immédiatement, comme il arrive au bisulfite de potasse un peu plus lentement.

« De ces nombres on déduit les données suivantes :

$S^2 + O^5 + Na = S^2O^5Na$ solide............	$+174^{Cal},2$,
S^2O^4 gaz + NaO anhydre..................	$+54^{Cal},9$,
SO^2 gaz + $NaSO^3$ anhydre.................	$+9^{Cal},4$.

M. de Forcrand, en combinant ces résultats avec les nombres fournis par les expériences antérieures de M. Berthelot, a calculé les chaleurs de formation suivantes :

O^5 fixé sur S^2Na,	dégage $5 \times 25,7$ pour donner..	S^2O^5Na,
O^6 fixé sur S^2Na^2,	dégage $6 \times 28,8$ pour donner..	S^2O^6Na,
O^2 fixé sur $S^2O^6Na^2$,	dégage $2 \times 32,7$ pour donner..	S^2O^6Na.

Exposés à l'air, les cristaux de métasulfite perdent de l'acide sulfureux. Sous l'action de la chaleur, ils donnent un dégagement d'acide sulfureux et de vapeurs de soufre et laissent un résidu de sulfate de soude :

$$2(NaO,2SO^2) = 2(NaO,SO^3) + S + SO^2.$$

Le bisulfite de soude dissous perd une partie de son acide sulfureux quand on fait barboter dans la liqueur un courant de gaz inerte (Gervoz).

Préparation. — Schultz a obtenu ce sel en saturant d'acide sulfureux une dissolution concentrée de carbonate de soude et refroidissant la liqueur.

M. de Forcrand conseille de saturer d'acide sulfureux les cristaux de carbonate de soude et d'évaporer lentement dans une atmosphère d'acide sulfureux sec. On obtient ainsi des cristaux volumineux.

D'après Endmann, on peut encore faire passer un excès d'acide sulfureux dans une dissolution étendue d'éthylate de soude dans l'alcool absolu. La liqueur se trouble d'abord, puis s'éclaircit en laissant déposer des cristaux de bisulfite anhydre.

BISULFITE HYDRATÉ (?).

$$NaO,HO,2SO^2.$$

Muspratt, Gerhland, Clark, Rammelsberg ont décrit divers hydrates du bisulfite normal, cristallisés en prismes brillants. Le sel de Clark renferme 8 équivalents d'eau. Rammelsberg assigne au sel qu'il a préparé la composition du bisulfite normal $NaO,HO,2SO^2$.

Gerhland, en saturant par l'acide sulfureux une dissolution concentrée d'orthophosphate de soude tribasique et refroidissant la liqueur sirupeuse, a obtenu, de son côté, un sel dont la formule correspond à celle du bisulfite normal, et souillé par la présence de 0,41 pour 100 d'acide phosphorique.

Dans ses recherches sur les sulfites de soude, M. de Forcrand n'a pu reproduire aucun des hydrates du bisulfite qui ont été signalés par les auteurs. Ses déterminations thermiques montrent d'ailleurs la non-existence de ce prétendu bisulfite dans les dissolutions. Le métasulfite est donc le seul stable à l'état dissous; et comme, par analogie avec le sel correspondant de potasse, on est conduit à admettre que sa formation, à partir du bisulfite hypothétique, correspond à un dégagement de chaleur, il en résulte que le sel qui se dépose par cristallisation ne peut être lui-même qu'un métasulfite.

SULFITE DOUBLE DE POTASSE ET DE SOUDE.

$KO,NaO,2SO^2$.

Spring a obtenu ce sel double à l'état cristallisé en faisant réagir l'amalgame de sodium sur l'hyposulfite de potasse :

$$2KS^2O^3 + Na^2 = KNaS^2 + 2SO^2,KO,NaO,$$

ou bien encore par l'action de l'amalgame de sodium sur le trithionate de potasse.

SULFITE DOUBLE D'AMMONIAQUE ET DE SOUDE.

$AzH^3,2NaO,HO,2SO^2 + 8HO$.

Ce sel double cristallise, d'après M. Marignac, en tables minces du système clinorhombique. Il est inaltérable à l'air.

SULFATES DE SOUDE.

L'acide sulfurique forme avec le soude les composés suivants :

Le sulfate neutre..............................	NaO,SO^3.
Les hydrates..................................	$NaO,SO^3 + 7HO$.
	$NaO,SO^3 + 10HO$.
Le bisulfate anhydre..........................	$NaO,2SO^3$.
Le bisulfate hydraté..........................	$NaO,HO,2SO^3$.
Le quadrisulfate monosodique..................	$NaO,HO,2SO^3,2SO^4H$.
Le disulfate trisodique.......................	$3NaO,HO,4SO^3$.

On connaît, en outre, un certain nombre de sulfates doubles :

Le sulfate double de soude et d'ammoniaque.......	$NaO,AzH^3,HO,2SO^3$.
Le disulfate sodico-tripotassique................	$NaO,3KO,2S^2O^6$.
Le trisulfate sodico-pentapotassique.............	$NaO,5KO,3S^2O^6$.

On rencontre le sulfate de soude anhydre dans la nature, cristallisé en octaèdres orthorhombiques, c'est la *thénardite*.

Le sel hydraté est toujours associé à des sulfates alcalino-terreux. On a décrit la *glaubérite* ($NaO,SO^3 + CaO,SO^3$), la *lœwéite* ou *bloédite* ($NaO,SO^3 + MgO,SO^3 + 5HO$).

L'eau de la mer renferme une proportion assez notable de sulfate de soude. Enfin il existe en dissolution dans un certain nombre d'eaux minérales (Carlsbad, Pulna, Marienbad), ainsi que dans certains lacs d'Autriche, de Hongrie et d'Égypte.

SULFATE DE SOUDE ANHYDRE.

NaO,SO^3.

Propriétés. — Le sel anhydre résultant de l'efflorescence du sulfate à 10 équivalents d'eau, forme une masse blanche amorphe.

On peut l'obtenir cristallisé en chauffant vers 40 degrés les dissolutions saturées à 33 degrés, ou en ajoutant un grand excès de soude caustique à la solution froide du sulfate. Il se présente alors en octaèdres orthorhombiques, semblables aux cristaux de la *thénardite* et isomorphes avec ceux du sulfate d'argent. Mitscherlich a trouvé pour le rapport des axes : 0,4734 : 1 : 0,8005.

Sa densité est 2,665 à la température ordinaire, 2,104 à son point de fusion (Quincke). La densité de la *thénardite* est 2,55 ou 2,75 ; sa dureté est comprise entre 2 et 3.

Le sulfate de soude anhydre est neutre. Sa saveur est salée et amère. Il s'échauffe considérablement au contact de l'eau froide. M. de Coppet a constaté que ce dégagement de chaleur croît rapidement avec la température. Vers 90 degrés, le contact du sel et de l'eau fait monter le thermomètre jusqu'à 100°,5.

De son côté, M. Berthelot a trouvé que 1 équivalent de sulfate anhydre, dissous dans $200 H^2O^2$ à + 21°,2 dégage + 0^{Cal},390, tandis que cette dissolution effectuée à + 3 degrés absorbe — 0,095. La température d'inversion, à laquelle la dissolution s'effectue sans dégagement ni absorption de chaleur est voisine de + 7 degrés.

Le maximum de solubilité du sel anhydre paraît situé vers 18 degrés, d'après les expériences de Lœwel. Aux températures inférieures à cette limite, la dissolution, au contact d'un excès de sulfate anhydre, laisse déposer sur l'excès de sel non dissous des cristaux d'hydrate à 7 équivalents d'eau. Les dissolutions ainsi obtenues sont sursaturées par rapport à l'hydrate $NaO,SO^3,10HO$; mais il est évident que le sel dissous n'est pas l'hydrate à 10 équivalents d'eau, et l'on est ainsi conduit à admettre qu'à l'état anhydre, le sulfate de soude possède une solubilité beaucoup plus considérable que ses hydrates.

Des expériences postérieures de M. de Coppet ont confirmé cette manière de voir. Ce savant a réussi à préparer des solutions sursaturées, en dissolvant dans l'eau froide du sulfate de soude anhydre, préalablement chauffé au-dessus de + 33 degrés, et refroidi à l'abri des poussières de l'atmosphère. Dans ces conditions, l'eau froide peut dissoudre une quantité de sulfate de soude anhydre jusqu'à cinq fois plus grande que celle qui est contenue, à la même température, dans la solution saturée de l'hydrate à 10 équivalents d'eau.

On n'observe pas ce phénomène de sursaturation dans les dissolutions faites à froid, quand on emploie du sulfate de soude desséché au-dessous de 33 degrés. M. de Coppet en a conclu que le sel anhydre existe sous deux modifications. Mais, d'après M. Gernez, la cristallisation de la solution sursaturée au contact du sel effleuri s'explique par la présence de quantités infiniment petites d'hydrate non encore transformé.

On trouvera plus loin les déterminations faites par Gay-Lussac sur la solubilité du sulfate de soude sous ses divers états (voy. p. 111).

La chaleur spécifique du sulfate de soude solide, rapportée à l'unité de poids, est égale à 0,229 (Regnault) ; sa chaleur spécifique moléculaire est 16,2.

M. Marignac a trouvé pour les chaleurs spécifiques de ses dissolutions :

	Chaleurs spécifiques.			Chaleurs moléculaires.			
Formule.	50 H^2O^2	100 H^2O^2	200 H^2O^2	50 H^2O^2	100 H^2O^2	200 H^2O^2	Température.
$2NaO,S^2O^6$	0,8753	0,9250	0,9577	912	1796	3583	19°-24°
	0,8784	0,9270	0,9596	915	1800	3591	21°-52°

La formation du sulfate de soude, tant à l'état solide qu'en dissolution, dégage :
Depuis les éléments :

$$S + O^4 + Na = SO^4Na \text{ solide} \ldots\ldots + 163^{Cal},2.$$

Depuis l'acide et la base hydratés, tous deux solides :

$$NaO,HO + SO^3,HO \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 34^{Cal},7;$$

à l'état dissous :

$$NaO\ (\text{éq.} = 2\ \text{lit.}) + SO^4H\ (1\ \text{éq.} = 2\ \text{lit}) \ldots\ldots\ 15^{Cal},85.$$

L'addition de 2 équivalents successifs de soude, à 2 équivalents d'acide sulfurique dissous, a donné :

$$S^2O^8H^2 \text{ dissous} + \begin{cases} 1^{er}\ NaO \ldots\ldots\ldots\ldots & 14^{Cal},7, \\ 2^{e}\ NaO \ldots\ldots\ldots\ldots & 15^{Cal},85 \times 2. \end{cases}$$

Le sulfate de soude anhydre fond au rouge vif, et se prend par le refroidissement en une masse cristalline feuilletée et transparente, dont la densité est égale à 2,6313 (Karsten).

M. Boussingault, ayant chauffé pendant quinze minutes au four Schlœsing $0^{gr},724$ de sulfate anhydre dans un creuset de platine couvert, n'a plus trouvé que $0^{gr},207$ d'un résidu présentant une réaction nettement alcaline. Ce sel est donc très volatil au rouge blanc, bien qu'à un moindre degré que le sulfate de potasse.

Le sulfate de soude, mélangé de charbon et calciné au rouge en vase clos, donne une masse transparente, d'une couleur de chair qui, chauffée à l'air, se consume lentement en se transformant en sulfate.

Le monosulfure ainsi obtenu contient toujours un peu de polysulfure par suite de la réduction incomplète de la soude (Gay-Lussac). La réduction est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique sans mélange d'oxyde de carbone (Unger, Scheurer-Kestner). D'après Stromeyer, l'équation suivante rend compte du phénomène :

$$7(NaO,SO^3) + 13C = 3NaS + 2NaS + 2(NaO,CO^2) + 11CO^2.$$

L'oxyde de carbone ne réduit pas le sulfate de soude au rouge vif; il n'a d'action sur lui qu'à une température beaucoup plus élevée (Stommer).

L'acide chlorhydrique gazeux ne l'attaque pas à froid; mais, au rouge, il le transforme intégralement en chlorure de sodium (Boussingault).

Le carbonate de chaux ne le décompose pas au rouge. Le mélange de ces deux sels, calciné à haute température, donne une masse fondue où l'on retrouve les deux composés primitifs (Scheurer-Kestner).

Un mélange de sulfate de soude et d'alumine, chauffé au rouge dans un courant de vapeur d'eau, dégage de l'acide sulfureux, et laisse un résidu d'aluminate de soude. L'addition de charbon au mélange facilite beaucoup la formation de l'aluminate de soude (Tilghman, Wagner).

En présence de la silice et du charbon, le sulfate de potasse se transforme, au rouge, en verre soluble (Beader, Buchner).

Chauffé à une température élevée avec de l'oxyde de fer, il se décompose avec dégagement d'acide sulfureux. La masse fondue, qui renferme un ferrite de soude, se dédouble, sous l'action de l'eau, en sesquioxyde de fer et soude caustique.

Quand on le fond avec du fer métallique, on obtient un mélange d'oxyde de fer, de soude caustique et de sulfure double de fer et de sodium (Stromeyer) :

$$6(NaO,SO^3) + 19Fe = 4NaO + 5Fe^3O^4 + 2(NaS,2FeS).$$

D'après H. Rose, le chlorhydrate d'ammoniaque transforme intégralement au rouge le sulfate de soude en chlorure de sodium. Les expériences de Nicholson contredisent cette assertion ; la proportion de sel marin formé ne serait que de 1 à 3 pour 100 du poids de sulfate mis en œuvre.

Le sulfate de soude anhydre absorbe, à haute pression, une quantité notable de gaz ammoniac, qu'il perd rapidement à l'air libre (Weyl).

Les dissolutions aqueuses de sulfate de soude sont décomposées par l'acide chlorhydrique. Il y a partage de la base entre les acides, et l'acide sulfurique libre s'unit au sulfate indécomposé pour donner du bisulfate. M. Berthelot a montré que c'est la formation du bisulfate qui sert de pivot à cette réaction, par suite de sa prépondérance thermique (voy. p. 115) (1).

Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique fumant à une dissolution concentrée de sulfate de soude, on observe la précipitation simultanée de chlorure de sodium et de cristaux d'hydrate NaO,SO^3+10HO (Bolley).

La solution de sulfate de soude fait la double décomposition avec le chlorure de potassium et l'azotate de soude. En concentrant convenablement la liqueur, on peut obtenir un dépôt cristallin de sulfate de potasse.

Bouillie avec du carbonate de baryte, elle se transforme partiellement en carbonate de soude. Cette réaction est limitée par l'action inverse du carbonate de soude sur le sulfate de baryte formé.

Scheele, Gren, ont observé qu'un lait de chaux décompose partiellement les

(1) Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 630. — Lire aussi dans l'*Encyclopédie chimique*, t. III, 1er cahier, p. 356.

dissolutions bouillantes de sulfate de soude, avec formation de gypse et de soude caustique. L'expérience suivante, due à M. Scheurer-Kestner, montre que cette action est insignifiante même en présence d'un grand excès de chaux : 27 grammes de sulfate de soude ont été mélangés avec 530 grammes de lait de chaux bouillant ; le liquide filtré ne renfermait que 2gr,3 de carbonate de soude à l'état de soude caustique. En opérant sous une pression de 2 à 20 atmosphères, Tessié du Mottay est parvenu à caustifier, à l'aide de la chaux, 75 à 80 pour 100 du sulfate de soude.

Une solution aqueuse de sulfate de soude, étendue, concentrée ou sursaturée, se décompose ainsi qu'il suit, quand on la soumet à l'électrolyse :

$$SNaO^4 = (SO^3 + O) + \dots\dots\dots\dots \quad Na.$$

M. Bourgoin, qui a étudié cette décomposition, a constaté que le sel anhydre seul est décomposé au début, puis l'acide et l'alcali mis en liberté entrent en réaction pour leur propre compte. On a alors au pôle positif :

$$(SO^3 + O) + 3HO = SO^3, 3HO + \dots\dots\dots \quad O,$$

et, au pôle négatif :

$$Na + H^2O^2 = NaHO^2 + \dots\dots\dots\dots\dots\dots \quad + H.$$

Cette électrolyse secondaire de l'acide et de l'alcali croît avec la durée de l'expérience ; elle explique pourquoi le poids d'oxygène recueilli au pôle positif est plus grand que celui qui répond au sel électrolysé supposé anhydre. La quantité de gaz dégagée dans les premiers moments du passage du courant représente précisément le poids théorique correspondant à l'électrolyse du sulfate anhydre, NaO,SO^3. On est donc conduit à admettre l'existence du sel anhydre dans les dissolutions, conformément aux conclusions antérieures de Lœwel et de M. de Coppet.

Préparation. — La fabrication industrielle du sulfate de soude ayant été décrite, avec les développements qu'elle comporte, dans l'étude consacrée par M. Sorel à la grande industrie chimique, on se contentera de rappeler ici le principe des diverses méthodes :

1° Le procédé le plus général consiste à traiter, dans des fours appropriés, le chlorure de sodium par l'acide sulfurique des chambres de plomb ; l'acide chlorhydrique mis en liberté est recueilli dans des fours à condensation.

2° Dans la fabrication de l'acide azotique, à l'aide du nitrate de soude et de l'acide sulfurique, on obtient un résidu de sulfate. Mais, comme on emploie d'ordinaire une quantité d'acide double de celle qui correspond à la formation du sulfate neutre, afin de décomposer la totalité de l'azotate à basse température, il en résulte qu'on recueille du bisulfate de soude.

3° Le sulfate de soude se forme encore dans la fabrication du sel ammoniac par le sulfate d'ammoniaque et le chlorure de sodium.

4° Une dissolution à équivalents égaux de sulfate de magnésie et de chlorure de sodium laisse déposer du sulfate de soude à 10 équivalents d'eau, quand on la refroidit à — 3 degrés.

Cette réaction a été appliquée par M. Balard dans le traitement des eaux mères des marais salants.

5° A Fahlun, en Suède, on obtient le sulfate de soude par double décomposition entre le sulfate de fer et le chlorure de sodium. On peut opérer par voie humide, comme dans le procédé Balard, mais on préfère souvent évaporer la dissolution des deux sels à sec, puis calciner le résidu et reprendre la masse par l'eau, qui dissout le sulfate de soude.

6° On a quelquefois recours au grillage des pyrites, en présence du chlorure de sodium, opération qui donne, comme la précédente, un mélange de sulfate de soude et de sesquioxyde de fer.

7° MM. Hargreaves et Robinson font réagir, au rouge naissant, un mélange d'acide sulfureux, d'air et de vapeur d'eau sur du sel marin. Celui-ci est presque entièrement transformé en sulfate de soude, et l'acide chlorhydrique est condensé par la méthode ordinaire :

$$NaCl + SO^2 + O + HO = NaO,SO^3 + HCl.$$

Les inventeurs ont réussi à rendre ce procédé pratique. Le réglage de la température est très important; il faut la maintenir entre 400 et 450 degrés. Un peu au-dessus du rouge sombre, il se produirait une réaction inverse de l'acide chlorhydrique sur le sulfate, ainsi que l'a montré M. Boussingault.

SULFATE DE SOUDE HYDRATÉ.

$$NaO,SO^3 + 7HO.$$

Propriétés. — Il cristallise en prismes dont les angles principaux sont : $mm = 87°20'$; $e'e' = 88°0'$. Les déterminations effectuées par M. Marignac ne permettent pas de décider s'ils appartiennent au type quadratique ou au type orthorhombique. Ces mesures sont rendues très difficiles par la rapidité avec laquelle ces cristaux se troublent et prennent un aspect porcelané dès qu'on les expose à l'air libre.

Ce phénomène est dû à une transformation rapide de l'hydrate à 7 équivalents d'eau en l'hydrate plus stable $NaO,SO^3 + 10HO$, aux dépens de l'eau mère qui les imprègne. Aussi les premières analyses avaient-elles conduit à admettre qu'il renferme 8 équivalents d'eau.

La métamorphose des cristaux transparents en sel opaque s'accomplit même quand on les conserve dans une fiole sous l'alcool dilué. La chute des poussières atmosphériques renfermant des germes de l'hydrate à 10 équivalents d'eau suffit à déterminer la transformation rapide des cristaux en l'hydrate plus avancé, avec une élévation de température assez notable et qui peut atteindre jusqu'à 13 degrés.

Lœwel a réussi à maintenir inaltéré, pendant vingt-cinq jours, un échantillon d'hydrate à 7 équivalents d'eau, en l'abandonnant sous une cloche en présence de chlorure de calcium. Tout le système avait été préalablement porté à 40 degrés, afin de détruire toute trace de sel de Glauber. La masse était restée transparente, sauf une pellicule blanche qui s'était formée à la surface. On la pesa, puis on l'évapora alors à l'air libre et vers + 4 degrés ; elle devint opaque au bout de vingt-quatre heures. Abandonnée de nouveau sous la cloche avec le chlorure de calcium, le sel perdit toute son eau en cinq jours, à une température de 15 à 24 degrés, tandis que, sous son état moléculaire primitif, la déshydratation, à la même température, était insignifiante au bout de vingt-cinq jours. Il semble donc que, sous ces deux états, le sulfate de soude possède des tensions de vapeur bien différentes.

Lœwel a constaté que la solubilité de l'hydrate $NaOSO^3,7HO$ est beaucoup plus grande que celle de l'hydrate $NaOSO^3,10HO$, aux températures comprises entre zéro et 26 degrés.

Vers 27 degrés, la solubilité du sel atteint un point maximum auquel la dissolution saturée contient 56 pour 100 de sel anhydre, exactement comme la dissolution saturée de sel à 10HO à la température de 34 à 36 degrés.

A la température de + 27 degrés, les cristaux à 7HO, qui ne peuvent se dissoudre dans l'eau mère saturée, se liquéfient dans leur eau de cristallisation, leur constitution moléculaire change et ils déposent des croûtes de sel anhydre. Cette transformation est plus rapide vers 30 ou 32 degrés ; lorsqu'elle est achevée, les dissolutions saturées, qui avaient d'abord la richesse qu'on vient d'indiquer, déposent peu à peu du sel anhydre, jusqu'à ce qu'elles n'aient plus que la richesse des dissolutions saturées de sel anhydre cristallin aux mêmes températures.

On trouvera plus loin (p. 111) le tableau comparatif des solubilités des trois modifications du sulfate de soude, d'après les déterminations de Lœwel.

L'eau mère des dissolutions refroidies à zéro, pour faire déposer l'hydrate à 7 Aq., se prend toujours en une masse cristalline de sel à 10 Aq. quand on la verse dans une capsule.

D'autre part, en refroidissant à zéro les solutions sursaturées de concentrations diverses, Lœwel a trouvé que les eaux mères contenaient une même quantité de sel anhydre. Ces dissolutions présentent donc des termes fixes de saturation pour une température déterminée ; mais la saturation n'existe que pour l'hydrate à 7 équivalents d'eau.

Cet hydrate peut d'ailleurs, bien qu'à un moindre degré que le sel de Glauber, donner naissance à des solutions sursaturées. Aussi les solutions qui ne sont pas en présence d'un excès de l'hydrate $NaOSO^3,7HO$, ne cristallisent-elles pas immédiatement, lorsque leur température s'abaisse au-dessous du point de saturation normal de cet hydrate.

Lœwel a observé que la température de cristallisation spontanée de cet hydrate est d'autant plus basse que la solution est plus concentrée. Cette température de solidification serait fixe et située vers — 8 degrés, d'après MM. Violette et Baumhauer.

Les expériences de M. de Coppet confirment les assertions de Lœwel ; mais

« il n'existe pas, d'après lui, de relation exacte entre la concentration de la solution et l'abaissement de la température de cristallisation spontanée au-dessous de la température de saturation normale ; pour une seule et même solution, la température de la cristallisation spontanée peut varier de plusieurs degrés. L'abaissement est toujours d'au moins 7 degrés, et le plus souvent de 12 degrés, pour les solutions contenant de 20 à 35 parties de sel anhydre pour 100 d'eau. »

Un refroidissement brusque produit la cristallisation à une température plus élevée qu'un refroidissement lent.

M. de Coppet a observé la cristallisation à des températures comprises entre + 6 degrés et — 13°,3. Il est donc inexact que la cristallisation spontanée de l'hydrate ait toujours lieu exactement à — 8 degrés.

Le premier cristal se forme tantôt sur les parois du tube, tantôt à la surface ou au sein du liquide. Enfin, la dissolution sursaturée cristallise à une température d'autant plus élevée qu'on opère avec des quantités plus considérables.

Préparation. — Voici comment Lœwel recommande d'opérer pour isoler les cristaux de l'hydrate $NaO,SO^3,7HO$.

On dissout dans une fiole 22 grammes de sulfate à 10 équivalents d'eau dans 10 grammes d'eau. On fait bouillir la liqueur, puis on bouche la fiole avec un bouchon traversé par deux petits tubes de verre recourbés n'ayant que 2 millimètres de diamètre intérieur. On l'abandonne jusqu'au lendemain à une température de + 6 degrés à + 8 degrés, de façon à déterminer la formation de quelques cristaux. On plonge alors l'extrémité de l'un de ces tubes dans de l'alcool à 36 degrés, préalablement chauffé à 40 degrés, pendant qu'on aspire doucement l'air de la fiole par l'autre tube. La panse de la fiole se remplit ainsi d'alcool, qui surnage sur la dissolution saline beaucoup plus dense. On fait entrer ainsi dans la fiole un volume d'alcool double de celui de la liqueur primitive. Cela fait, on retire le bouchon bitubulé, on le remplace par un bouchon plein et l'on abandonne la fiole au repos. L'alcool s'hydrate progressivement aux dépens de la dissolution saline, qui finit par disparaître complètement pour faire place à de gros cristaux de l'hydrate à 7 HO baignant dans l'alcool aqueux. On prolonge le contact de ces cristaux avec l'alcool pendant huit ou dix jours, afin de déterminer la cristallisation de l'eau mère interposée ; ils restent ainsi parfaitement limpides et transparents. On les sort de la fiole et on les exprime rapidement entre des doubles de papier Joseph pour en extraire l'alcool qui les imprègne. Ils ne contiennent pas ainsi de sel à 10 HO ; mais il suffit de les abandonner quelques heures à l'air libre pour qu'ils deviennent opaques, par suite d'une transformation partielle en l'hydrate à 10 HO.

SULFATE DE SOUDE HYDRATÉ.

$NaO,SO^3 + 10HO$.

Propriétés. — Ce sel est généralement désigné sous le nom de *sulfate de soude cristallisé ordinaire* ou *sel de Glauber*.

Il cristallise en gros prismes incolores, transparents et striés, appartenant au système clinorhombique et isomorphes avec le chromate et le séléniate de soude. Axes $a : b : c = 0,8962 : 1 : 1,109$. Inclinaison des axes b et $c = 72° 15'$; $mm = 93° 29'$; $ee^1 = 80° 24'$; $ph^1 = 107° 45'$.

Leur densité est égale à 1,460 (Stolba), 1,465 (Schiff), 1,469 (Playfair et Joule), 1,471 (Buignet), 1,52 (Filhol), 1,455 à 26°,5 (Favre et Valson).

Ils sont efflorescents et perdent toute leur eau quand on les expose à l'air libre. Ils fondent dans leur eau de cristallisation à 33 degrés; une partie du sel se sépare à l'état anhydre, tandis que l'autre partie reste en dissolution dans l'eau mère. La tension de vapeur de l'hydrate reste constante pendant toute la durée de la fusion (Debray).

Gay-Lussac avait constaté que la solubilité du sulfate de soude croît avec la température, depuis zéro jusque vers 33 degrés, puis diminue jusqu'à 103°,17, terme où elle est à peu près la même qu'à 30°,5.

La ligne de solubilité de sel anhydre est formée par deux branches convexes vers l'axe des abscisses ayant un point de rebroussement vers 33 degrés. D'après l'illustre chimiste, le point maximum de la solubilité correspond à la température de 32°,73.

Les déterminations de Lœwel concordent avec celles de Gay-Lussac; mais il a trouvé que la solubilité du sel cristallisé à 10 HO augmente encore beaucoup entre 33 et 34 degrés. La dissolution renferme alors jusqu'à 55 parties de sel anhydre pour 100 d'eau.

Voici ce qu'il a observé en maintenant les dissolutions saturées au contact d'un excès de cristaux non dissous du sel à 10 HO, à la température de 34 degrés; les cristaux se liquéfient bientôt dans leur eau de cristallisation et une partie du sulfate qu'ils renferment se dépose à l'état anhydre. Tant qu'il reste des cristaux d'hydrate, la concentration de la liqueur ne varie pas, mais dès qu'ils ont disparu, on voit augmenter peu à peu le dépôt de sel anhydre cristallin jusqu'à ce que l'eau mère ne contienne plus que 49,53 parties de sel anhydre pour 100 parties d'eau, ce qui correspond exactement à la richesse d'une dissolution saturée à 34 degrés de sel anhydre. Ce terme n'est généralement atteint qu'au bout de six à huit heures de chauffe à la température de 34 degrés.

On comprend dès lors que si l'on essaye de déterminer la solubilité du sel anhydre aux températures supérieures à 34 degrés, la richesse des dissolutions, qui est au début de 55 parties de sel anhydre pour 100 parties d'eau, diminue rapidement dès que les cristaux d'hydrate disparaissent et finit par concorder avec les indications des tables de solubilité de Gay-Lussac.

On peut s'expliquer maintenant l'anomalie de la solubilité du sulfate de soude. Tant qu'il existe à l'état d'hydrate à 10 HO, sa solubilité croît avec la température depuis zéro jusqu'à 34 degrés. Au delà, l'hydrate est détruit et se transforme en sel anhydre dont la solubilité va en augmentant à mesure que la température s'abaisse depuis 103°,4, point d'ébullition de la dissolution saline, jusque vers 18 degrés, température à laquelle le sel dissous éprouve une nouvelle modification dans sa constitution moléculaire et dépose des cristaux à 7 HO.

En résumé, le sulfate de soude présente trois points maxima de solubilité : l'un vers 34 degrés correspondant à l'hydrate $NaO,SO^3,10HO$; l'autre, entre 26 et 27 degrés quand il est à l'état d'hydrate à 7 HO ; le troisième, entre 17 ou 18 degrés lorsqu'il se trouve dans la constitution moléculaire de sel anhydre cristallisé. La richesse des dissolutions saturées à ces trois points maxima est à peu près identique.

La table suivante, dressée par Lœwel, permet de comparer les solubilités respectives des trois modifications du sulfate de soude.

SOLUBILITÉ D'APRÈS GAY-LUSSAC.			SOLUBILITÉ DU SULFATE DE SOUDE, SOUS CHACUNE DE SES TROIS CONSTITUTIONS MOLÉCULAIRES DIFFÉRENTES, D'APRÈS LŒWEL.							
TEMPÉRATURES.	100 PARTIES D'EAU tiennent en dissolution à l'état de saturation :		TEMPÉRATURES.	SEL ANHYDRE CRISTALLISÉ. 100 PARTIES D'EAU tiennent en dissolution à l'état de saturation :		SEL CRISTALLISÉ à 10 HO. 100 PARTIES D'EAU tiennent en dissolution à l'état de saturation :		SEL CRISTALLISÉ à 7 HO. 100 PARTIES D'EAU tiennent en dissolution à l'état de saturation :		
	SEL anhydre.	SEL cristallisé à 10 HO.		SEL anhydre.	SEL cristallisé à 10 HO.	SEL anhydre.	SEL cristallisé à 10 HO.	SEL anhydre.	SEL cristallisé à 7 HO.	SEL cristallisé à 10 HO.
0,0	5,02	12,16	0,00	»	»	5,02	12,16	19,62	44,84	59,23
11,67	10,12	26,33	10,00	»	»	9,00	23,04	30,49	78,90	112,73
13,30	11,74	31,29	15,00	»	»	13,20	35,96	37,43	105,79	161,57
17,91	16,73	48,15	18,00	53,25	371,97	16,80	48,41	41,63	124,59	200,00
25,05	28,11	99,08	20,00	52,76	361,51	19,40	58,35	44,73	140,01	234,40
28,76	37,35	160,92	25,00	51,53	337,16	28,00	98,48	52,94	188,46	365,28
30,75	43,05	215,02	26,00	51,31	333,06	30,00	109,81	54,97	202,61	411,45
31,84	47,37	269,07	30,00	50,37	316,19	40,00	184,09	»	»	»
32,73	50,65	321,16	33,00	49,71	305,06	50,76	323,13	»	»	»
33,88	50,04	310,50	34,00	49,53	302,07	55,00	412,22	»	»	»
40,15	48,78	290,00	40,15	48,78	290,00	»	»	»	»	»
45,04	47,81	275,34	45,04	47,81	275,34	»	»	»	»	»
50,40	46,82	261,36	50,40	46,82	261,36	»	»	»	»	»
59,79	45,42	242,89	59,79	45,42	242,89	»	»	»	»	»
70,61	44,35	229,87	70,61	44,35	229,87	»	»	»	»	»
84,42	42,96	213,98	84,42	42,96	213,98	»	»	»	»	»
103,17	42,65	210,67	103,17	42,65	210,67	»	»	»	»	»

Les solutions de sulfate de soude présentent à un haut degré le phénomène de la sursaturation. On a vu plus haut que le dépôt de cristaux à 7HO, sous l'action du froid, ne fait pas cesser la sursaturation de l'eau mère par rapport à l'hydrate 10HO. Cette sursaturation cesse subitement, et la liqueur se prend en masse quand on l'expose à l'air libre, par suite de la présence dans l'atmosphère de particules très ténues de sulfate de soude cristallisé.

Les expériences classiques de M. Gernez et de M. Violette ont dévoilé la cause de ces phénomènes jusque-là si mystérieux. On trouvera l'exposé de leurs travaux dans l'étude que nous avons consacrée aux propriétés générales des sels (1).

La dissolution saturée de sulfate de soude bout à 103°,17 (Lœwel), à 103°,5 (Mulder), à 105 degrés (Kremers), à 100°,5 (Griffith), à 100°,8 (Gulach).

La dissolution du sulfate de soude dans l'eau produit un refroidissement notable de la liqueur : 1 équivalent dissous dans $200 H^2O^2$ absorbe — $9^{Cal},1$. L'abaissement de température est beaucoup plus considérable quand on dissout le sulfate hydraté dans l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendu. On a pour les mélanges suivants :

		Abaissement du thermomètre.
Sulfate de soude cristallisé.......	5 parties	de + 10° à — 16°.
Acide sulfurique étendu.........	4 —	
Sulfate de soude................	8 —	de + 10° à — 17°.
Acide chlorhydrique............	5 —	

M. Berthelot a montré que c'est la dissociation partielle du sulfate de soude en eau et en sel anhydre, sous l'action de l'acide, qui rend possible la décomposition du sulfate.

D'après Rüdorff, le point de congélation du sulfate de soude s'abaisse de 0°,297 par chaque gramme de sel anhydre dissous dans 100 parties d'eau. Le point de congélation de la dissolution saturée correspond à 1°,25 (de Coppet). La glace ainsi obtenue est exempte de sel si l'on se met à l'abri des poussières atmosphériques (Rüdorff).

M. de Coppet a reconnu que l'abaissement moléculaire de la dissolution diminue considérablement à mesure qme la quantité de sel dissous augmente; elle varie de 0,300 à 0,225 pour des richesses comprises entre 2 et 20. Il en résulte que le sulfate de soude ne doit pas exister à l'état anhydre dans ses dissolutions, et l'on est conduit à admettre que les dissolutions renferment un mélange d'hydrate dont les proportions varient avec la concentration et la température de la dissolution. Le sel lui-même, d'après ce savant, est sans doute modifié par l'action de l'eau ou la variation de la température.

La densité de la dissolution saturée à 15 degrés est égale à 1,10847 (Michel et Kraft), elle est égale à 1,1259 à 10 degrés (Karsten) et à 1,1162 à 16 degrés (Stolba). Le tableau suivant représente la densité des solutions de concentrations diverses, vers 15 degrés, d'après les déterminations de Gerlach :

(1) *Encyclopédie chimique*, t. III, 1er cahier, p. 234 et suiv.

DENSITÉ DES DISSOLUTIONS DE SULFATE DE SOUDE A 15 DEGRÉS, D'APRÈS GERLACH (1).

RICHESSE de la dissolution.	En SEL ANHYDRE NaO, SO³ — DENSITÉS.	En HYDRATE à 10 HO — DENSITÉS.	RICHESSE de la dissolution.	En HYDRATE à 10 HO — DENSITÉS.	RICHESSE de la dissolution.	En HYDRATE à 10 HO — DENSITÉS.
1	1,0091	1,004	12	1,047	21	1,086
2	1,0182	1,008	13	1,052	22	1,090
3	1,0274	1,023	14	1,056	23	1,094
4	1,0365	1,016	15	1,060	24	1,098
5	1,0457	1,020	16	1,064	25	1,103
6	1,0550	1,024	17	1,069	26	1,107
7	1,0644	1,028	18	1,073	27	1,111
8	1,0737	1,032	19	1,077	28	1,116
9	1,0832	1,036	20	1,082	29	1,120
10	1,0927	1,040			30	1,125
11	1,1025	1,044				

Le sulfate de soude est insoluble dans l'alcool absolu, mais l'alcool faible en dissout des quantités d'autant plus grandes qu'il renferme plus d'eau. Schiff a publié la table suivante :

Dans l'alcool de densité :	Degrés centésimaux.	$NaO,SO^3,10HO$ p. 100.
1,00........	0...........	25,6
0,976.......	10...........	14,35
0,972.......	20...........	5,6
0,939.......	40...........	1,3

L'addition d'alcool froid à une dissolution sursaturée de sulfate de soude en précipite instantanément des cristaux d'hydrate à 10HO. Mais, si l'on fait arriver à la surface de la dissolution une couche volumineuse d'alcool chauffé à 36 ou à 40 degrés, on obtient, au bout de deux ou trois jours, une cristallisation de l'hydrate à 7 équivalents d'eau. Ces cristaux se forment à la surface de séparation de l'alcool et de la dissolution aqueuse (Lœwel).

La chaleur de formation de l'hydrate NaO,SO^3, 10HO, depuis le sel anhydre et l'eau solide, est égale à $+2^{Cal},3$ (Berthelot).

Préparation. — Le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau se forme constamment quand on laisse refroidir dans un vase, à l'air libre, les dissolutions saturées à l'ébullition. Ces dissolutions ne peuvent en effet déposer des cristaux de sel anhydre, puisque la solubilité de ce sel augmente à mesure que la tempé-

(1) Gmelin-Kraut's *Handbuch der Chemie*, t. II, p. 188.

rature baisse. Aux températures supérieures à 34 degrés, l'hydrate à 10 équivalents d'eau ne peut se former, d'après ce qu'on a vu plus haut. Il faut donc que la température de la dissolution s'abaisse jusque vers 32 degrés pour que les germes en suspension dans l'atmosphère puissent faire cristalliser la solution par leur contact (Lœwel).

Quand on a laissé la liqueur sursaturée se refroidir à l'abri du contact de l'air jusqu'à la température ordinaire, il suffit d'y laisser tomber un cristal d'hydrate à 10HO pour que la dissolution se prenne en masse. La chaleur dégagée par ce changement d'état du sel dissous est suffisante pour élever la température de la masse de zéro à 17 ou 18 degrés d'après Selmi. Lœwel a vu, dans certains cas, la température des dissolutions sursaturées dépasser 32 degrés au moment de leur solidification.

DISULFATE TRISODIQUE.

$$3(NaO,SO^3),HO,SO^3.$$

Petits cristaux brillants, inaltérables à l'air, appartenant au type clinorhombique (Thomsen, Mitscherlich).

On l'obtient en faisant recristalliser le bisulfate de soude dans l'eau et recueillant les premiers cristaux qui se déposent (Marignac).

Rose a décrit un hydrate de disulfate trisodique, en gros prismes rhomboïdaux :

$$3(NaO,SO^3),HO,SO^3 + 2HO.$$

Il se forme quelquefois quand on soumet le bisulfate à une seconde cristallisation.

PYROSULFATE DE SOUDE.

$$NaO,2SO^3.$$

Ce composé se forme en même temps que le chlorure de pyrosulfuryle, quand on distille l'acide sulfurique anhydre sur du sel marin pulvérisé (Rosenstiehl). On l'obtient encore, mêlé à du sulfate neutre, par la calcination du bisulfate. Le sel qui se sépare des dissolutions chaudes du sulfate neutre dans l'acide sulfurique fumant, est un mélange de pyrosulfate et de bisulfate de soude.

Le pyrosulfate se dédouble au rouge vif en sulfate neutre et acide sulfurique anhydre.

BISULFATE DE SOUDE.

$$NaO,HO,2SO^3.$$

Sel anhydre. — Longs prismes transparents, à quatre pans, appartenant au système triclinique. Les cristaux deviennent rapidement mats quand on les expose à l'air, sans toutefois s'effleurir (Marignac). Leur densité est 1,8.

Ce sel se dissout dans l'eau, en se dédoublant encore plus facilement que le bisulfate de potasse, en sel neutre et acide libre. L'alcool le détruit encore plus facilement. A l'air humide, le bisulfate tombe en déliquescence et forme une bouillie de sulfate neutre imprégnée d'acide sulfurique aqueux.

La formation du bisulfate solide, depuis le sulfate neutre et l'acide sulfurique solides, dégage $+8^{Cal},1$. L'addition de 1 équivalent de SO^4H à 1 équivalent de SO^3,NaO dissous dans 2 litres d'eau, produit une absorption de chaleur égale à $-1^{Cal},05$, nombre presque identique à celui qu'on obtient pour le sulfate de potasse. La chaleur de dissolution du sel est égale à $-0^{Cal},8$. Il résulte de tous ces nombres que le bisulfate dissous éprouve une décomposition partielle, variable avec les proportions relatives de l'eau, de l'acide et du sel neutre (Berthelot).

Le bisulfate de soude ne perd pas de son poids et conserve sa transparence quand on le chauffe à 149 degrés. Il fond vers 315 en abandonnant une trace d'eau. A une température plus élevée, il distille de l'acide sulfurique de plus en plus concentré; enfin, l'acide fumant apparaît avant la décomposition totale du bisulfate. On a tiré parti de cette propriété pour la préparation de l'acide de Saxe et pour la désagrégation de certains minerais, tels que le corindon, le fer chromé et la cérite.

Au rouge le bisulfate est partiellement transformé en pyrosulfate d'après l'équation :

$$NaO,HO,2SO^2 = NaO,2SO^3 + HO.$$

Préparation. — Pour obtenir le bisulfate solide, Berzelius recommande de verser 7 parties d'acide sulfurique d'une densité de 1,85 sur 10 parties de sulfate neutre anhydre et de faire fondre le sel à une douce chaleur. Il faut éviter un bouillonnement trop vif de la masse, bouillonnement occasionné par le dégagement de l'eau contenue dans l'acide sulfurique. On chauffe progressivement jusqu'à atteindre le rouge sombre, température à laquelle le sel éprouve la fusion ignée, puis on laisse refroidir.

En reprenant cette masse par 2 parties d'eau bouillante, ou en évaporant à 50 degrés la dissolution du sulfate de soude dans l'acide sulfurique étendu, M. Marignac a obtenu de gros prismes transparents, du type clinorhombique, correspondant à l'hydrate :

$$NaO,HO,2SO^3 + HO.$$

Ces cristaux tombent en déliquescence à l'air humide.

QUADRISULFATE DE SOUDE.

$$NaO,HO,2SO^3 + 2SO^4H.$$

Sel anhydre. — Schultz-Sellack a obtenu ce composé en longs prismes fusibles vers 100 degrés, ressemblant au sel correspondant de potasse, en faisant cristalliser par refroidissement une dissolution de 1 partie de sulfate de soude dans un peu moins de 7 parties d'acide sulfurique.

Sel hydraté, $NaO,HO,2SO^3,2SO^4H + 3HO$, ou $NaO,4SO^3,6HO$. — Longs prismes enchevêtrés, déliquescents, mais moins que le sel de potasse correspondant, fusibles à 90 degrés et perdant de l'eau vers 220 degrés.

M. Lescœur a obtenu cet hydrate en dissolvant 1 partie de sulfate de soude sec dans 3 parties d'acide sulfurique chaud. Toutefois, l'origine de l'eau de cristallisation de ce sel paraît difficile à expliquer, à moins que l'auteur n'ait employé de l'acide sulfurique aqueux.

SULFATES DOUBLES DE SOUDE ET DE POTASSE.

Le mélange à équivalents égaux de sulfate de soude et de sulfate de potasse fond à une température beaucoup plus basse que chacun des sels séparés. La chaleur de dissolution du mélange fondu $NaSO^4 + KSO^4$ est plus grande que la somme de celle de ses composants, d'après les recherches de MM. Berthelot et Isloway. L'écart est d'environ $+ 0^{Cal},54$. Le système ainsi formé est assez stable ; il est endothermique à froid. Il en est de même du système $2SO^4K + SO^4Na$. Quant au mélange $SO^4K + 2SO^4Na$, il présente un écart de $+ 1^{Cal},18$ sur la somme de chaleur de ses composants, et qui est encore notable après deux mois ; ce système devient exothermique après quelque temps.

On a décrit deux sels doubles de soude et de potasse cristallisés :

I. — *Disulfate sodico-tripotassique*, $NaO,3KO,4SO^3$.

Tables hexagonales. Densité : 2,268 à 15 degrés ; 2,671 après fusion. Ce composé est plus fusible que le sulfate de potasse. 100 parties d'eau en dissolvent 40 parties à 103°,5 (Karsten).

On obtient ce sel double en faisant cristalliser les eaux mères des soudes brutes naturelles. Quand cette cristallisation a lieu vers 38 degrés, elle est accompagnée d'un dégagement de lumière.

Cette émission de lumière se produit encore quand on verse l'eau mère concentrée et bouillante sur le dépôt de cristaux recueillis dans une opération précédente, quand on remue avec une baguette de verre les cristaux au milieu de leur eau mère refroidie, ou bien encore quand on les plonge alternativement dans des lessives chaudes et froides. Ce phénomène ne se produit plus quand on soumet le sel à une seconde cristallisation.

V. Hauer et H. Rose ont obtenu un sulfate sodico-tripotassique, cristallisé en rhomboèdres, en faisant dissoudre un mélange de 2 équivalents de sulfate de soude et 3 équivalents de sulfate de potasse. Par le refroidissement de la dissolution, on obtient d'abord un dépôt de sulfate de potasse, puis une cristallisation de sel double.

Sacchi, en faisant dissoudre 100 parties de sulfate de potasse avec une proportion de sulfate de soude variant de 50 à 200 parties, a obtenu des cristaux hexagonaux de sel double dont la teneur en sulfate de soude était comprise

entre 15,3 et 24,5 pour 100 du poids total. Quand la liqueur renferme moins de 45,33 parties de sulfate de soude contre 100 parties de sulfate de potasse, on n'obtient que des cristaux rhomboédriques ne renfermant qu'une proportion insignifiante de sulfate de soude.

I. — *Trisulfate sodico-pentapotassique,* $NaO,5KO,6SO^3$.

Prismes à 6 faces terminés par des pyramides.

Gladstone a obtenu ce sel double en fondant un mélange de sulfate de potasse avec du chlorure de sodium.

SULFATE DOUBLE DE SOUDE ET D'AMMONIAQUE.

$$NaO,AzH^3,HO,2SO^3 + 4HO.$$

Un mélange intime de sulfate de soude à 10HO et de sel ammoniac, tombe en déliquescence au bout de quelques heures ; le volume de la masse augmente, tandis que sa température s'abaisse, et l'on obtient finalement une bouillie épaisse contenant du chlorure de sodium et un sulfate double, imprégnés d'eau.

En broyant dans un mortier du sel marin avec du sulfate d'ammoniaque et un peu d'eau, la température de la masse s'élève, puis le mélange se solidifie par suite de la formation du sulfate double hydraté (Schiff).

Le sel double obtenu par l'une ou l'autre de ces deux méthodes cristallise en petits prismes du type rhomboédrique, d'une saveur amère et salée. Leur densité est 1,63. Ils se déshydratent en présence de l'acide sulfurique et reprennent toute leur eau quand on les expose ensuite pendant longtemps à l'air. 100 parties d'eau en dissolvent 46,6 parties à 15 degrés, en donnant une dissolution d'une densité égale à 1,1749 (Schiff).

Sous l'action de la chaleur ils décrépitent faiblement, puis dégagent de l'ammoniaque et du sulfate d'ammoniaque, en laissant un résidu de sulfate de soude (Link, Seguin, Riffault).

SÉLÉNITES DE SOUDE.

Ces composés ont été étudiés par Berzelius, Nilson, Muspratt et Sacc. Ces auteurs ont décrit les sels suivants :

SÉLÉNITE NEUTRE.

$$NaO,SeO^2.$$

Le sel anhydre ne cristallise pas par le refroidissement des dissolutions saturées. On l'obtient sous forme de petits grains cristallins, en évaporant la disso-

lution vers 60 degrés (Nilson). Sa saveur ressemble à celle du borax. Il est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Les dissolutions sirupeuses de sélénite neutre abandonnent l'hydrate :

$$NaO,SeO^2 + 5HO,$$

cristallisé en petites aiguilles ou en grands prismes quadrangulaires (Nilson).

BISÉLÉNITE DE SOUDE.

$$NaO,HO,2SeO^2.$$

Ce sel est anhydre. Il cristallise en gros grains ou en prismes radiés, inaltérables à l'air. Sous l'action de la chaleur, il perd son eau, puis fond en un liquide jaune clair qui, par le refroidissement, devient blanc et cristallin et prend une structure rayonnée. Au rouge sombre, le second équivalent d'acide sélénieux se volatilise et le résidu a la composition du sélénite neutre (Berzelius).

Pour obtenir des cristaux de bisélénite, il faut évaporer ses dissolutions à consistance sirupeuse, puis les abandonner quelque temps dans un endroit frais.

SESQUISÉLÉNITE DE SOUDE.

$$2NaO,3SeO^2.$$

Sacc a obtenu ce composé en sursaturant légèrement avec du carbonate de soude une dissolution concentrée d'acide sélénieux. La liqueur évaporée à consistance sirupeuse, puis exposée dans le vide, donne bientôt de magnifiques cristaux. Desséchés à 90 degrés, ils s'effleurissent légèrement et se teintent en rose.

TÉTRASÉLÉNITE DE SOUDE.

$$NaO,SO^2,3SeHO^3 = NaO,HO,2SeO^2 + 2(HO,SeO^2).$$

Ce sel cristallise en aiguilles ou en grands prismes (Nilson). Il est insoluble à l'air et fond vers 100 degrés en perdant de l'eau. A une température plus élevée, une partie de l'acide sélénieux se volatilise.

On l'obtient en dissolvant le bisélénite dans l'acide sélénieux aqueux et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée.

SÉLÉNIATE DE SOUDE.

SÉLÉNIATE ANHYDRE.

NaO,SeO^3.

Il cristallise en prismes rhombiques isomorphes avec ceux du sulfate de soude anhydre, et présentant comme celui-ci un maximum de solubilité vers 33 degrés.

On l'obtient cristallisé en évaporant sa dissolution à une température supérieure à 40 degrés.

SÉLÉNIATE HYDRATÉ.

$NaO,SeO^3 + 10HO$.

Gros prismes transparents, appartenant au type clinorhombique, isomorphes avec les cristaux de sulfate de soude à 10HO. Leur densité est 1,584. Ils sont très solubles dans l'eau et donnent facilement des dissolutions sursaturées.

Ces cristaux se déposent quand on soumet à l'évaporation spontanée, ou à une température inférieure à 40 degrés, les dissolutions de séléniate de soude.

Quant au séléniate lui-même, on le prépare en faisant détoner un mélange de sélénium et de nitrate de soude, ou en neutralisant l'acide sélénique par une lessive de soude.

TELLURITES DE SOUDE.

On en a décrit quatre : le tellurite neutre, le bitellurite, le tétratellurite et le sulfotellurite.

TELLURITE NEUTRE.

NaO,TeO^2.

On l'obtient anhydre et cristallisé en fondant un mélange à équivalents égaux d'acide tellureux et de carbonate de soude. Il se dissout lentement dans l'eau froide, plus rapidement dans l'eau bouillante.

En mêlant cette dissolution avec de l'alcool, il se sépare au bout de plusieurs jours des cristaux volumineux d'un sel hydraté, qui s'effleurit en présence de l'acide sulfurique en formant une masse blanche et terreuse.

BITELLURITE ANHYDRE.

$NaO,2TeO^2$.

On l'obtient par la voie sèche comme le sel neutre. Il est très fusible et cristallise par le refroidissement. Ses cristaux ne sont pas aussi réguliers que ceux du sel neutre. L'eau bouillante le décompose ; par refroidissement, il se sépare des cristaux de quadritellurite, tandis que le tellurite neutre reste dissous.

QUADRITELLURITE DE SOUDE.

$NaO,HO,2TeO^2 + 2TeHO^3 + 2HO$.

Écailles nacrées, affectant parfois l'apparence de tables à six pans. L'eau les décompose ; à froid, il se forme du tellurite neutre et de l'acide tellureux cristallisé ; à chaud, le quadritellurite se dédouble en bitellurite dissous et en acide tellureux qui se dépose. Sous l'action de la chaleur, il se boursoufle encore plus que le borax et que le quadritellurite de potasse, puis fond en un verre limpide.

On obtient le quadritellurite de soude en faisant bouillir l'acide tellureux avec une dissolution de carbonate de soude, filtrant, et laissant refroidir. Il se forme encore quand on fait dissoudre le bitellurite dans l'eau bouillante; le quadritellurite cristallise par le refroidissement de la liqueur.

SULFOTELLURITE DE SOUDE.

$3NaS,TeS^2$.

Ce sel est incristallisable. Il se sépare sous la forme d'une masse saline jaune que l'air décompose rapidement, quand on évapore une dissolution de tellurate de soude, préalablement sursaturée d'hydrogène sulfuré.

TELLURATES DE SOUDE.

Ces composés ont été étudiés par Berzelius. On connaît le tellurate neutre, le bitellurate et le quadritellurate.

TELLURATE NEUTRE.

NaO,TeO^3.

On l'obtient à l'état anhydre en neutralisant l'acide tellurique par la soude caustique. L'acide se dissout d'abord; mais en ajoutant un excès d'alcali et

chauffant doucement la liqueur, le tellurate neutre se sépare en grains cristallins ou sous forme de croûtes cristallines, presque insolubles dans l'eau.

En précipitant par l'alcool le sel neutre qui reste dissous dans l'eau mère on obtient des cristaux grenus de l'hydrate

$$NaO,TeO^3 + 2HO.$$

Le sel hydraté est très soluble dans l'eau qui l'abandonne, par évaporation au bain-marie, sous forme d'une masse gommeuse. Par la dessiccation celle-ci se transforme en une poudre de sel anhydre peu soluble.

Calciné au rouge, le tellurate neutre laisse une masse blanche qui ne se dissout ni dans l'eau froide ni dans l'eau chaude, mais qui est soluble dans l'acide nitrique. C'est une troisième modification du tellurate neutre.

BITELLURATE DE SOUDE.

$$NaO,HO,2TeO^3 + 3HO.$$

C'est une poudre blanche, qui se dissout lentement, mais complètement dans l'eau. Cette dissolution, abandonnée à l'évaporation spontanée, se dessèche en une masse limpide, gommeuse et fendillée, qui devient opalescente à chaud et se détache des parois des vases. Quand on élève la température de façon à déshydrater complètement la masse, le bitellurate prend une couleur jaune citron et se transforme en quadritellurate et en tellurate neutre ; des lavages à l'eau froide permettent d'éliminer ce dernier, et d'isoler le quadritellurate hydraté sous sa modification insoluble.

On obtient le bitellurate de soude en faisant dissoudre à chaud l'acide tellurique dans une dissolution de carbonate de soude et sursaturant la liqueur par l'acide acétique. Il se forme un précipité de bitellurate qui se redissout presque aussitôt. On évapore la dissolution au bain-marie, de façon à obtenir un résidu solide de bitellurate et d'acétate de soude ; on reprend le mélange par l'alcool à 85 degrés pour en extraire l'acétate.

On peut encore mêler 2 équivalents d'acide tellurique avec un peu plus de 1 équivalent de carbonate de soude. En évaporant la liqueur à une douce chaleur, il s'en sépare des gouttes limpides de bitellurate, qui se réunissent en une couche sirupeuse sous la liqueur alcaline.

QUADRITELLURATE DE SOUDE.

On connaît le sel anhydre ainsi que deux modifications de l'hydrate, l'une soluble et l'autre insoluble.

Le sel anhydre est insoluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, la potasse caustique. Il se forme quand on calcine le tellurate acide (voy. plus haut) ou quand on chauffe l'acide tellureux avec le chlorate de potasse ;

le quadritellurate jaune reste comme résidu quand on reprend la masse par l'eau.

L'hydrate soluble est une masse claire, gommeuse, peu fendillée, qu'on obtient en dissolvant dans l'eau un mélange de 4 équivalents d'acide tellurique et de 1 équivalent de carbonate de soude, et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontané. Sa composition est exprimée par la formule :

$$NaO,HO,2TeO^3 + 2TeHO^4 + HO.$$

Sous l'action de la chaleur, la masse gommeuse de quadritellurate soluble devient opaque et d'un blanc de lait. Elle a subi alors un changement moléculaire, car l'eau froide ne la redissout que partiellement et avec lenteur, en laissant une poudre blanche qui se reproduit chaque fois qu'on dessèche de nouveau la dissolution au moyen de la chaleur.

Cette poudre blanche constitue la modification de l'hydrate insoluble dans l'eau bouillante. C'est un hydrate du quadritellurate de soude. Quand on le calcine, il perd son eau et se transforme en quadritellurate jaune et anhydre.

AZOTITE DE SOUDE.

NaO,AzO^3.

Propriétés. — L'azotite de soude cristallise en magnifiques prismes rhomboïdaux par l'évaporation lente de sa dissolution aqueuse. Il est déliquescent et très soluble dans l'eau. Il est presque insoluble dans l'alcool à 94 degrés centésimaux, mais il se dissout assez bien dans l'alcool à 90 degrés. L'alcool absolu ne précipite pas ses dissolutions aqueuses.

Il présente une réaction alcaline. Ses dissolutions absorbent lentement l'oxygène de l'air. Les acides le décomposent de la même manière que l'azotite de potasse.

Les azotites doubles formés par l'union de l'azotite de soude avec les azotites métalliques sont très instables. Il est, par suite, très difficile de les faire cristalliser (Lang).

M. Fremy n'a pu obtenir de sels sulfazotés de soude analogues aux sels correspondants de potasse. En mêlant des dissolutions de sulfite et d'azotite de soude, ou en faisant passer de l'acide sulfureux dans un azotite de soude alcalin, il ne se forme que des mélanges d'azotite et de sulfite de soude.

Préparation. — On prépare ce sel par plusieurs procédés :

1° La méthode la plus simple consiste à décomposer l'azotate de soude par la chaleur. On reprend la masse refroidie par l'eau, puis on neutralise exactement la dissolution avec de l'acide azotique, et l'on précipite la plus grande partie de l'azotate par une addition d'alcool. La dissolution alcoolique de l'azotite est évaporée à sec ; on laisse le résidu tomber en déliquescence à l'air, on décante la partie liquide et on l'évapore dans le vide.

2° Hampe recommande de fondre 5 parties d'azotate de soude avec 6 parties de plomb. On dissout la masse refroidie dans l'eau, on précipite l'oxyde de plomb dissous dans la soude par un courant d'acide carbonique, puis on fait cristalliser. Les eaux mères sont évaporées à sec et l'on reprend le résidu par l'alcool absolu qui dissout le nitrite et l'abandonne par l'évaporation, sous forme d'une poudre blanche cristalline.

3° On peut encore recevoir les vapeurs d'acide hypoazotique dans une lessive de soude. Il se forme ainsi un mélange d'azotite et d'azotate qu'on sépare par l'alcool (Fritsche).

4° M. Etard opère la réduction de l'azotate de soude par le sulfite de soude. Le mélange des deux sels est fondu au rouge dans un creuset. La masse refroidie cède de l'azotite pur à l'alcool.

5° On peut encore décomposer l'azotite d'argent par le chlorure de sodium, l'azotite de baryte par le sulfate de soude, ou enfin l'azotite de plomb par le carbonate de soude.

AZOTATE DE SOUDE

NaO,AzO^5.

Propriétés. — L'azotate de soude forme plusieurs gisements dans l'Amérique du Sud et notamment au Pérou ; le plus important est celui de la province de Tarapaca.

Ce sel est anhydre. Il cristallise dans le système rhomboédrique avec un angle de 106°,30 (Brooke). Ces rhomboèdres sont très voisins de ceux du spath. De Sénarmont avait observé que le nitrate de soude cristallise sur le spath en arêtes s'orientant parallèlement entre elles. On en avait conclu que ces deux composés sont isomorphes. M. Friedel, s'inspirant des expériences de MM. Gernez et Lecoq de Boisbaudran, a pensé que, s'il y a réellement isomorphisme, le spath doit déterminer la cristallisation du nitrate de soude. Or, le contact d'une parcelle de spath ne fait jamais cesser la sursaturation des dissolutions d'azotate de soude, ce qui tend à prouver qu'il n'y a pas isomorphisme entre ces deux composés.

La densité de l'azotate de soude est 2,26 à zéro et 1,878 à son point de fusion (Quincke).

Ce sel est très hygrométrique et tombe en déliquescence dans l'air saturé d'humidité. Il est très soluble dans l'eau, comme l'indique la table suivante due à Mulder :

Températures.................	— 6°	0°	10°	20°	30°	40°	50°
$NaAzO^6$ dissous dans 100 p. d'eau.	68,80	72,9	80,8	87,5	94,9	102	112
Températures.................	60°	70°	80°	90°	100°	100°	
$NaAzO^6$ dissous dans 100 p. d'eau.	122	134	148	162	180	200	

Schiff a trouvé les relations suivantes entre la densité et la richesse des dissolutions en azotate de soude :

$NaAzO^6$ pour 100..	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Densité	1,033	1,068	1,103	1,142	1,182	1,224	1,268	1,315	1,366	1,418

Voici les points d'ébullition des dissolutions saturées et leur richesse correspondante, d'après divers savants :

Point d'ébullition.	Quantité de NaO,AzO^5 dissous dans 100 parties d'eau.	Observateurs.
117°,5............	216,4...............	(Mulder).
119°..............	218,5...............	(Marx).
119°,4............	213,4...............	(Maumené).
119°,7............	211,4...............	(Nordenskjöld).
121°..............	224,8...............	(Legrand).

La dissolution de 75 parties de nitrate de soude dans 100 parties d'eau produit un abaissement de température qui atteint 18°,5, si la température initiale de l'eau était de 13°,2 (Rüdorff).

L'abaissement moléculaire du point de congélation des solutions d'azotate de soude n'est pas proportionnel au poids du sel dissous. Il varie de 0°,366 à 0°,308 par chaque gramme dissous dans 100 parties d'eau, suivant que la concentration varie de 6 à 50 parties d'azotate pour 100 d'eau (Rüdorff, De Coppet). A partir de $M = 50$, l'abaissement moléculaire est à peu près constant, ce qui semble indiquer l'existence du sel anhydre dans les dissolutions concentrées convenablement refroidies (De Coppet).

L'azotate de soude est peu soluble dans l'acide azotique, et la présence de cet acide diminue considérablement sa solubilité dans l'eau ; d'après Schultz, 1 partie du sel se dissout à froid dans 66 parties d'acide fumant, dans 32 parties d'acide ordinaire à 26 degrés, et dans 4 parties du même acide à 123 degrés. Le tableau suivant indique les solubilités comparées de l'azotate de potasse et de l'azotate de soude dans l'acide nitrique.

Quantité d'acide nécessaire pour dissoudre 1 partie de sel :

	Acide fumant AzO^5,HO.	Acide ordinaire $AzO^5,4HO$. A 20°.	Acide ordinaire $AzO^5,4HO$. A 123°.
KO,AzO^5	1,4	3,8	1
NaO,AzO^5	66,0	32,0	4

100 parties d'alcool à 62 centièmes dissolvent 7,4 parties d'azotate de soude à 19 degrés ; 100 parties d'alcool à 93 centièmes n'en dissolvent plus que 0,93 parties à la même température (Wittstein).

La table suivante, dressée par Schiff, indique la solubilité de l'azotate de soude dans l'alcool de concentrations diverses :

Degré alcoolique......................	10°	20°	30°	40°	60°	80°
NaO,AzO^5 dissous dans 100 parties d'alcool.	65,3	48,8	35,5	25,8	11,4	2,8

M. Gérardin a comparé la solubilité dans l'alcool des azotates de potasse et de soude aux températures de 50 degrés et de 18 degrés, où leur solubilité dans l'eau est la même. Il a constaté que cette identité persiste quand on remplace l'eau par un mélange quelconque d'alcool et d'eau, pourvu que l'écart entre les températures des deux dissolutions demeure constant :

Densité de l'alcool.	KO,AzO^5 dissous dans 100 p. à 50°.	NaO,AzO^5 dissous dans 100 p. à 18°.
—	—	—
Eau.......	86,3	81,6
D = 0,9904	72	72
D = 0,9848	62	62
D = 0,9793	50	50
D = 0,9726	38	38
D = 0,9573	24	24
D = 0,9390	16	16
D = 0,8967	6	6

100 parties d'esprit de bois à 40 centièmes dissolvent 32,3 parties de nitrate de soude (Schiff).

La chaleur spécifique de l'azotate de soude solide rapportée à l'unité de poids est 0,256 (Kopp), 0,278 (Regnault) ; rapportée au poids équivalent, elle est égale à 21,8 ou 23,6.

M. Marignac a trouvé les nombres suivants pour les dissolutions aqueuses des concentrations diverses :

FORMULE.	Chaleurs spécifiques.			Chaleurs moléculaires.			
	$50\,H^2O^2$.	$100\,H^2O^2$.	$200\,H^2O^2$.	$50\,H^2O^2$.	$100\,H^2O^2$,	$2000\,H^2O^2$.	températures.
	—	—	—	—	—	—	—
NaO^2,Az^2O^{10}	0,8692	0,9220	0,9545	930	1816	3599	18°-23°
	0,8712	0,9220	0,9576	932	1816	3610	22°-23°

La chaleur de dissolution de l'azotate de soude, vers 15 degrés, dans $200H^2O^2$, est égale à — 4,7 (Berthelot), à — 5,0 (Graham, Thomsen), à — 4,8 (Favre),

La formation de l'azotate de soude dissous, depuis l'acide et la base dilués (1 éq. = 2 lit.), dégage + 13^Cal^,7 (Berthelot, Thomsen).

La formation du sel solide, depuis l'acide hydraté et la base hydratée, tous deux solides, dégage + 36^Cal^,4. Depuis les éléments, on a : $Az+O^6+Na$ dégage + 88^Cal^,9 (Berthelot).

Les dissolutions d'azotate de soude absorbent, sous le même volume et dans les mêmes circonstances, à peu près autant d'ammoniaque que l'eau pure. Le sel sec n'absorbe pas d'ammoniaque en quantité appréciable (Raoult).

L'azotate de soude fond à 310°,5 d'après Person, à 313 degrés d'après Schaffgotsch, et se prend par le refroidissement en une masse blanche. Le point de fusion d'un mélange à équivalents égaux d'azotates de potasse et de soude s'abaisse à 226 degrés. D'après M. Maumené, si l'on ajoute à ce mélange un poids égal d'azotate d'ammoniaque, la masse ne se solidifie plus qu'à 136 degrés ; en doublant la proportion d'azotate d'ammoniaque, le point de solidification s'abaisse

jusqu'à 122 degrés. Le mélange à poids égaux d'azotates de soude et d'ammoniaque ne se prend en masse qu'à 114 degrés; l'addition d'azotate de manganèse en abaisse encore le point de solidification jusqu'à 76 degrés.

A une température plus élevée, l'azotate de soude dégage de l'oxygène en se transformant en azotite. Au rouge, il perd de l'oxygène, de l'azote et un peu d'acide hypoazotique, en laissant un résidu d'oxyde de sodium.

Les dissolutions aqueuses d'azotate de soude font la double décomposition avec le sel ammoniac et certains composés du potassium tels que le chlorure, le carbonate et le sulfate.

Les propriétés oxydantes de l'azotate de soude sont les mêmes que celles de l'azotate de potasse.

Préparation. — L'azotate de soude provenant des nitrières du Pérou contient généralement 94 ou 95 pour 100 d'azotate réel, mélangé à quelques chlorures et à quelques sulfates ; il retient en outre 2 à 3 pour 100 d'eau hygrométrique. Voici la composition moyenne des échantillons commerciaux (1) :

Nitrate de soude	96,00
Chlorure de sodium	1,00
Sulfates solubles	0,50
Matières insolubles	0,25
Eau	2,25
	100,00

On le débarrasse à peu près complètement des sulfates, ainsi que de la moitié du chlorure, par un lavage à l'eau froide et un essorage à la turbine.

Pour obtenir l'azotate de soude chimiquement pur, on le soumet à une nouvelle cristallisation. On redissout le sel qui s'est déposé, et l'on verse dans la solution bouillante 1 dixième de son poids d'acide azotique de 1,35 de densité. Pendant le refroidissement, on remue constamment la liqueur, afin d'empêcher la formation de gros cristaux. La poudre cristalline est lavée avec de l'acide azotique au dixième, puis on chasse l'excès d'acide par la chaleur.

Usages. — On utilise l'azotate de soude pour la préparation du salpêtre par double décomposition avec le chlorure de potassium. Il sert de matière première à la fabrication de l'acide azotique. On l'emploie encore dans la confection des engrais artificiels.

Azotate double de potasse et de soude.

On a vu plus haut que le point de fusion d'un mélange à équivalents égaux d'azotates de soude et de potasse s'abaisse jusqu'à 219°,8 (Person) ou 226 degrés

(1) *Dictionnaire de Wurtz*, t. II, p. 550.

(Schaffgotsch). Voici, d'après Schaffgotsch, les points de fusion de mélanges en proportions diverses des deux sels :

KO,AzO^5 pour 100......	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Points de fusion.......	298°	281°	262°	244°	229°	230°	250°	280°	311°

Le mélange des dissolutions des deux azotates à un égal degré de concentration, produit une élévation de température (Winckelmann). Il semble résulter de là que ces deux sels se combinent, soit quand on mêle leurs dissolutions, soit quand on les soumet à la fusion ignée.

Cette conclusion s'accorde avec les expériences de Loose, qui affirme avoir obtenu un azotate double en longues aiguilles d'un éclat soyeux, groupées en étoiles, par le refroidissement d'une dissolution de 1 partie d'azotate de soude et de 1 partie d'azotate de potasse dans 3 parties d'eau bouillante.

HYPOPHOSPHITE DE SOUDE.

$NaO,2HO,PhO + 2HO.$

Tables nacrées rectangulaires, très déliquescentes et solubles dans l'alcool absolu.

L'hypophosphite de soude perd 8,07 pour 100 d'eau à la température ordinaire, en présence de l'acide sulfurique. A 200 degrés il perd encore 6,44 pour 100 d'eau. A une température plus élevée, il se décompose avec dégagement d'hydrogène phosphoré en laissant une masse blanche et poreuse, qui est un mélange à équivalents égaux de pyrophosphate et de métaphosphate de soude :

$$5(NaO,2HO,PhO) = PhH^3 + 2H + 2NaO,PhO^5 + NaO,PhO^5.$$

En évaporant à sec la dissolution de l'hypophosphite en présence de l'acide nitrique, puis calcinant le résidu, Rammelsberg l'a transformé intégralement en métaphosphate.

Préparation. — On décompose l'hypophosphite de chaux par le carbonate de soude et l'on évapore dans le vide la dissolution alcoolique (H. Rose).

On peut remplacer l'hypophosphite de chaux par le sel de baryte, ou bien saturer une dissolution d'acide hypophosphoreux par le carbonate de soude ; la liqueur abandonnée sous une cloche en présence d'acide sulfurique, laisse une masse cristalline très efflorescente (Rammelsberg).

PHOSPHITES DE SOUDE.

On a décrit le phosphite acide, le phosphite neutre et le phosphite tribasique.

PHOSPHITE ACIDE DE SOUDE.

$$2NaO,HO,PhO^3 + 2(3HO,PhO^3) + HO.$$

Ce sel est une combinaison de phosphite acide de soude avec de l'acide phosphoreux, renfermant 1 équivalent d'eau de cristallisation. Il cristallise en prismes brillants, déliquescents à l'air, mais ne s'altérant pas dans le vide sec. A 200 degrés il perd 1 équivalent d'eau. Il se décompose à 240 ou 250 degrés en donnant de l'hydrogène phosphoré et laissant un résidu de phosphate.

Wurtz recommande, pour obtenir des cristaux bien définis, de diviser une dissolution d'acide phosphoreux en trois parties, de neutraliser le premier tiers par du carbonate de soude et d'ajouter les deux autres à la dissolution neutre. On soumet ensuite la liqueur à l'évaporation dans le vide.

PHOSPHITE NEUTRE DE SOUDE.

$$2NaO,HO,PhO^3 + 10HO.$$

Il cristallise en rhomboèdres très déliquescents à l'air (H. Rose). Wurtz ne l'a obtenu que sous forme d'une masse cristalline. D'après Prinzhorm et Kraut, les cristaux de phosphite neutre peuvent atteindre jusqu'à 5 centimètres de longueur. Ils sont déliquescents dans l'air humide, s'effleurissent et perdent 41,15 pour 100 d'eau dans le vide sec. Chauffés entre 200 et 250 degrés, ils se décomposent, en dégageant un peu d'hydrogène phosphoré et laissant un résidu de phosphate mêlé à du phosphore libre.

On prépare le phosphite neutre en neutralisant l'acide phosphoreux par le carbonate de soude, et évaporant la liqueur dans le vide.

PHOSPHITE DE SOUDE BASIQUE.

$$3NaO,PhO^3 + 2HO \ (?).$$

D'après Zimmermann, quand on neutralise une dissolution de 1 équivalent d'acide phosphoreux par 6 équivalents de soude caustique et qu'on ajoute à la liqueur un grand excès d'alcool absolu, il se sépare un sirop épais. Agité à plusieurs reprises avec de nouvelles quantités d'alcool, jusqu'à ce que celui-ci

ne présente plus de réaction alcaline, ce sirop présente une composition à peu près constante et renferme de 2,87 à 3,01 équivalents de sodium pour 1 équivalent de phosphore. Wislicenus admet que c'est une dissolution incristallisable du phosphite basique $3NaO,PhO^3$. Cette masse sirupeuse présente une réaction fortement alcaline.

HYPOPHOSPHATES DE SOUDE.

Ces sels ont été découverts par M. Salzer. Il a décrit :

L'hypophosphate monosodique.........	$NaO,3HO,Ph^2O^8$.
L'hypophosphate disodique............	$2NaO,2HO,Ph^2O^8 + 12HO$.
L'hypophosphate trisodique............	$3NaO,HO,Ph^2O^8 + 18HO$.
L'hypophosphate neutre..............	$4NaO,Ph^2O^8 + 20HO$.
Le dihypophosphate pentasodique......	$5NaO,HO,2Ph^2O^8 + 40HO$.

HYPOPHOSPHATE MONOSODIQUE.

$NaO,3HO,Ph^2O^8$.

Tables clinorhombiques : p, a^1, $b^{1/2}$, $d^{1/2}$, $b^{1/6}$, $d^{1/6}$. Rapport des axes $= 2,00023 : 1 : 1,0907$; angle $\beta = 82°41'$. Ses dissolutions évaporées donnent une cristallisation de sel disodique.

On l'obtient en faisant cristalliser une dissolution de sel disodique en présence d'un grand excès d'acide hypophosphorique. Il se forme plus difficilement que le sel de potasse correspondant.

HYPOPHOSPHATE DISODIQUE.

$2NaO,2HO,Ph^2O^8 + 12HO$.

Ce sel cristallise en tables clinorhombiques, tronquées sur les sommets aigus. Rapport des axes $= 1,9964 : 1 : 2,0104$. Inclinaison de l'axe oblique $= 53°14'$. Faces observées : m, p, b^1, $a^{1/2}$. Angles $mp = 108°30'$; $mm = 64°2'$; $b^1 p = 102°26'$.

L'hypophosphate disodique est soluble dans 45 parties d'eau froide et dans 5 parties d'eau bouillante ; sa réaction est acide. Il est insoluble dans l'alcool, plus soluble dans l'acide sulfurique dilué que dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque. Sous l'action de la chaleur, il se déshydrate, puis fond à 250 degrés ; au rouge, il se dédouble en métaphosphate et hydrogène :

$$2NaO,2HO,Ph^2O^8 = 2(NaO,PhO^5) + H^2.$$

Salzer l'obtient directement en abandonnant à l'oxydation lente, le phosphore incomplètement immergé dans une dissolution de sodium au centième.

Ce savant l'a préparé également en versant le liquide acide, provenant de l'oxydation du phosphore au sein de l'eau, dans une dissolution saturée d'acétate de soude. On peut encore, d'après lui, saturer l'une des moitiés de la liqueur acide par le carbonate de soude et ajouter l'autre moitié.

M. Joly préfère saturer le mélange acide, porté à l'ébullition, par du carbonate de soude sec, jusqu'à ce que quelques gouttes du liquide, étendues d'eau, cessent de faire virer au rouge l'*orangé* n° 3.

HYPHOPOSPHATE TRISODIQUE.

$3NaO,HO,Ph^2O^8 + 18HO.$

Ce sel cristallise en tables clinorhombiques suivent la face p. Rapport des axes $= 1,5788 : 1 : 0,4348$. Angle $\beta = 60°43'$. Il présente une réaction alcaline et se dissout dans 22 parties d'eau. Il perd ses 18 équivalents d'eau de cristallisation à 100 degrés. A une température plus élevée, il dégage de l'hydrogène phosphoré qui s'enflamme.

HYPOPHOSPHATE NEUTRE.

$4NaO,Ph^2O^8 + 20HO.$

Quand il a été précipité lentement, il cristallise en aiguilles brillantes du type clinorhombique. Faces observées : p, $a\,^1/_2$, m, $b\,^1/_2$, $b\,^1$. Rapport des axes $= 2,0435 : 1 : 1,9055$. Angle $\beta = 34°55'$. Quand la neutralisation a lieu rapidement, il se précipite en cristaux plumeux qui se présentent sous le microscope en prismes hexagonaux.

L'hypophosphate neutre est soluble dans 30 fois son poids d'eau froide. Sa dissolution dans l'eau bouillante abandonne un mélange de cristaux de sel neutre et de sel acide.

Chauffé, il perd son eau, et ne dégage pas d'hydrogène par une calcination plus forte.

DIHYPOPHOSPHATE PENTASODIQUE.

$5NaO,3HO,2Ph^2O^8 + 40HO.$

Tables clinorhombiques. Rapport des axes $= 1,5788 : 1 : 0,438$. Angle $\beta = 60°43'$. Ce sel présente une réaction alcaline, il est soluble dans 22 parties d'eau. Il perd son eau de cristallisation à 100 degrés ; à une température plus élevée, il dégage de l'hydrogène phosphoré qui s'enflamme.

On le prépare en saturant l'hypophosphate disodique par son poids de carbonate de soude cristallisé.

PHOSPHATES DE SOUDE.

On a décrit trois orthophosphates à 1, 2, 3 équivalents de base: le pyrophosphate neutre, le pyrophosphate acide, et une série de métaphosphates.
On connaît, en outre, des phosphates doubles de soude et de potasse.

PHOSPHATE ACIDE DE SOUDE.

$$NaO,2HO,PhO^5 + 2HO.$$

Propriétés. — Ce sel est dimorphe. Ses deux variétés cristallisent toutes deux dans le système orthorhombique, mais avec des formes incompatibles (Mitscherlich). L'une de ces formes est un prisme rhomboïdal droit, et l'autre un octaèdre à base rectangle. Sa densité est 2,040. Il présente une réaction acide au tournesol. Il perd son eau de cristallisation à 100 degrés. Le premier équivalent d'eau de constitution se dégage entre 190 et 204 degrés, le second entre 204 et 244. Il fond partiellement quand on le chauffe brusquement à 204 degrés (Graham).

Il est très soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool. Sa dissolution, traitée par le nitrate d'argent, donne un précipité jaune d'orthophosphate d'argent tribasique ; les deux tiers de l'acide azotique combiné à l'oxyde d'argent deviennent libres:

$$NaO,2HO,PhO^5 + 3(AgO,AzO^5) = 3AgO,PhO^5 + NaO,AzO^3 + 2AzO^6H.$$

L'addition de 1 équivalent de soude à 1 équivalent d'acide phosphorique en dissolution étendue dégage $+14^{Cal},68$ (Berthelot et Louguinine).

Préparation. — 1° On l'obtient en ajoutant de l'acide phosphorique à la dissolution du phosphate bibasique, jusqu'à ce qu'elle ne précipite plus le chlorure de baryum, puis on concentre et l'on fait cristalliser la liqueur par le refroidissement (Mitscherlich).

2° Quand on ajoute à la dissolution de phosphate neutre une quantité d'acide inférieure à celle qui est nécessaire pour produire le phosphate acide, mais suffisante pour détruire sa réaction alcaline, il se sépare d'abord des cristaux de phosphate bibasique, puis des cristaux de phosphate acide (Berzelius).

3° En ajoutant de l'alcool à la dissolution du phosphate bibasique dans l'acide azotique, on obtient un précipité cristallin de phosphate acide (Schwarzenberg).

PHOSPHATE DE SOUDE BIBASIQUE.

$2NaO,HO,PhO^5$.

On connaît le sel anhydre et deux hydrates, l'un à 14, l'autre à 24 équivalents d'eau.

Sel anhydre. — Le phosphate de soude cristallisé, abandonné quelques jours dans le vide sec, ou chauffé à 100 degrés dans une étuve, s'effleurit en perdant toute son eau. Le sel anhydre ainsi obtenu constitue une masse blanche, qui fond au rouge en perdant 6,26 pour 100 d'eau et se transformant en pyrophosphate. Délayé dans l'acide chlorhydrique, puis évaporé et maintenu quelque temps à 150 degrés, il se transforme en un mélange de chlorure de sodium et de pyrophosphate de soude, qu'une température plus élevée convertit en métaphosphate.

Premier hydrate, $2NaO,HO,PhO^5+14HO$. — Il cristallise dans le système orthorhombique, en prismes isomorphes avec ceux de l'arséniate de soude correspondant. Il n'est pas efflorescent. Il perd 47,63 pour 100 d'eau à 300 degrés et le reste (3,47 pour 100) au rouge. On l'obtient en faisant cristalliser les solutions de sulfate de soude à 33 degrés (Clarke).

Deuxième hydrate, $2NaO,HO,PhO^5+24HO$. — Prismes clinorhombiques, transparents. Leur densité à 16 degrés est 1,5235 (Stolba), 1,525 (Schiff), 1,55 (Buignet) ; à zéro, après fusion et refroidissement, elle est égale à 1,586 (Kopp). Ils fondent à 36°,4 (Person), à 35 degrés (Kopp). Le sel fondu présente le phénomène de la surfusion ; on peut le refroidir jusqu'à 20 degrés sans qu'il se solidifie. La chaleur latente de fusion du phosphate de soude est sensiblement égale à la somme des chaleurs de fusion de l'eau et du sel anhydre qu'il renferme ; Person a trouvé expérimentalement $66^{Cal},8$ pour la fusion de 1 gramme de phosphate ; le nombre théorique est 67,6.

L'hydrate à 24 HO s'effleurit rapidement à l'air, en perdant 10 équivalents d'eau. Sa tension de vapeur pour une température donnée est constante, tant que la proportion d'eau du sel effleuri est supérieure à celle qui correspond à l'hydrate à 14 équivalents d'eau. A partir de ce moment, le nouvel hydrate se dissocie avec une tension plus faible. M. Debray, qui a étudié ce phénomène, fait observer à ce sujet que l'hydrate à 24 HO se comporte, dans la première phase de sa décomposition, comme une combinaison d'eau et de phosphate à 14 équivalents d'eau.

Les cristaux de phosphate de soude se déshydratent complètement quand on les chauffe à 100 degrés, ou qu'on les abandonne dans le vide sec. Le sel desséché perd son eau basique vers 300 degrés, en se transformant en pyrophosphate.

Le phosphate de soude complètement effleuri reprend 14 équivalents d'eau

quand on l'expose à l'air humide. Il devient déliquescent dans l'air saturé d'humidité.

Le phosphate desséché, humecté d'eau, fait prise en formant une masse qui paraît renfermer un hydrate à 7 équivalents d'eau. La dissolution du sel anhydre dégage de la chaleur ($+ 5^{Cal},1 + 5^{Cal},6$), tandis que la dissolution des hydrates en absorbe ; la chaleur de dissolution du phosphate à 14 équivalents d'eau est égale à $- 11^{Cal},0$ (Pfaundler), celle du phosphate à 24 équivalents d'eau est $-22^{Cal},9$ (Thomsen), $-22^{Cal},1$ (Pfaundler). La dissolution de 14 parties de phosphate à 24HO dans 100 parties d'eau pure à 10°,8, produit un abaissement de température de 3°,7 (Rüdorff).

D'après Neese, 100 parties d'eau dissolvent 5,9 parties de cet hydrate à 15 degrés et 12,5 parties à 25 degrés. Ferein indique une solubilité de 3p,4 à 13 degrés. Mulder a dressé la table suivante :

Température.	Sel dissous dans 100 p. d'eau.	Température.	Sel dissous dans 100 p. d'eau.
0°	2,5	55°	87,7
5°	2,8	60°	91,6
10°	3,9	65°	93,8
15°	5,8	70°	95,0
20°	9,3	75°	95,8
25°	15,4	80°	96,6
30°	24,1	85°	97,2
35°	39,3	90°	97,8
40°	63,9	95°	98,4
45°	74,8	99°	98,8
50°	82,5	105°	99,5

Poggiale a trouvé pour la solubilité du sel desséché à 100 degrés :

Température	0°	10°	20°	30°	40°	50°
Sel dissous dans 100 p. d'eau.	1,55	4,10	11,08	19,95	30,88	43,31

Température	60°	70°	80°	90°	100°	106°,2
Sel dissous dans 100 p. d'eau.	55,29	68,72	81,29	95,02	108,20	114,43

Le point de congélation de la dissolution saturée est $-0°,45$ (Rüdorff). Elle bout à 105 degrés (Griffith), à 106°,4 (Mülder), à 106°,5 (Legrand).

La densité de la dissolution saturée à 15 degrés est 1,0469 (Michel et Kraft), celle de la dissolution à 16 degrés est 1,0511 (Stolba). H. Schiff indique les nombres suivants, pour les solutions de concentration diverse à 19 degrés :

$2NaO,HO,PO^5 + 24HO$ p. 100.	2	4	6	8	10	12
Densités	1,0083	1,0116	1,0250	1,0332	1,0418	1,0503

La chaleur spécifique du phosphate cristallisé, rapportée à l'unité de poids, est 0,408; rapportée au poids équivalent, elle est égale à 146,1.

La chaleur spécifique des dissolutions du phosphate bibasique a été déterminée par M. Marignac. Il a trouvé les nombres suivants :

	Chaleurs spécifiques.		Chaleurs moléculaires.		
	$100\,H^2O^2$.	$200\,H^2O^2$.	$100\,H^2O^2$.	$200\,H^2O^2$.	Température.
$PO^5,2NaO,HO$......	0,9345	0,9617	1815	3598	23°-54°

L'union d'un équivalent d'acide phosphorique, dissous dans 6 litres d'eau, avec 2 équivalents de soude, dissous dans 4 litres d'eau, dégage $+ 26^{Cal},33$. L'addition d'un second équivalent de soude au phosphate acide dégage $+ 11^{Cal},6$, tandis que le premier équivalent en dégage $+ 14^{Cal},7$.

MM. Berthelot et Louguinine, à qui l'on doit ces données thermiques, ont mesuré en outre la chaleur dégagée par l'addition des acides forts à la dissolution aqueuse du phosphate bibasique. Ils ont trouvé :

PhO^8Na^2H (1 éq. = 4 lit.):

$+ \frac{1}{2}$ HCl (1 éq. = 2 lit.)	à 22°... + 0,58,	$+ \frac{1}{2}\ AzO^6H$ à 14°...	+ 0,77,
+ 1 HCl (1 éq. = 2 lit.)	à 22°... + 1,19,	$+ 1\ AzO^6H$ à 14°...	+ 1,52,
+ 2 HCl (1 éq. = 2 lit.)	à 22°... + 0,02, à 16°... + 0,58,	$+ 2\ AzO^6H$ à 14°...	+ 0,47,
+ 4 HCl (1 éq. = 2 lit.)	à 22°... + 0,37,	$+ 4\ AzO^6H$ à 14°...	+ 0,16,

$+ \frac{1}{2}\ C^4H^4O^4$ à 15°..................	+ 0,45,
$+ 1\ C^4H^4O^4$ à 15°..................	+ 0,87,
$+ 2\ C^4H^4O^4$ à 15°..................	+ 0,95,
$+ 4\ C^4H^4O^4$ à 15°..................	+ 0,91.

On voit donc que l'addition des acides forts déplace le 2e équivalent de soude, et que ce déplacement est presque total pour les acides employés dans le rapport des équivalents. Mais, tandis que l'action acétique de l'acide ne peut aller au delà, les acides minéraux donnent lieu à un partage quand leur proportion est de 2 équivalents pour 1 équivalent de sel, et à un déplacement presque total quand elle atteint 2 équivalents.

Pagenstecher a constaté que les dissolutions aqueuses de phosphate de soude absorbent l'acide carbonique beaucoup plus énergiquement que l'eau pure. Liebig a montré que cette faculté d'absorption plus considérable devait être attribuée à une combinaison d'une partie de l'acide carbonique avec la soude du phosphate, ce qui explique pourquoi les volumes de gaz absorbés ne croissent plus proportionnellement aux pressions.

Il résulte des expériences de M. Fernet que les volumes de gaz absorbés augmentent d'une manière extrêmement rapide avec les proportions de sel dissous. Les nombres obtenus expérimentalement peuvent être déduits du coefficient de solubilité du gaz dans l'eau pure, en y ajoutant le produit d'un coefficient constant par le titre de la dissolution ; ce résultat confirme l'opinion de Liebig. Quelle que soit la pression, 1 molécule de phosphate de soude fixe 2 molécules d'acide carbonique, indépendamment de la quantité qui correspond à l'absorption du gaz par l'eau pure aux pressions correspondantes.

MM. Heidenhain et Lothar Mayer sont arrivés à des conclusions différentes. D'après ces auteurs, pour une même température et une même concentration de la liqueur, la quantité A d'acide carbonique absorbée par un volume h de la liqueur sous une pression P, est une fonction linéaire de la pression $A = (K + aP)h$, A étant le coefficient d'absorption, K le volume d'acide carbonique mesuré sous l'unité de pression. Ces deux quantités augmentent d'ailleurs avec la concentration des solutions et diminuent quand la température s'élève.

Pour les dissolutions renfermant moins de 0,4 pour 100 de sel anhydre, la quantité d'acide carbonique absorbé correspond à la transformation en bicarbonate de la moitié de la soude du phosphate.

Le coefficient croît avec la concentration, mais suivant une progression moins rapide. Une dissolution renfermant 9 pour 100 de sel cristallisé, n'absorbe plus, vers 12 à 15 degrés, que le tiers de la quantité d'acide carbonique nécessaire à la transformation totale de la soude du phosphate. Quand la proportion de sel atteint 17 pour 100, l'absorption à 33 degrés n'est plus que le cinquième de cette quantité. Le coefficient d'absorption proprement dit s'élève en même temps jusqu'à atteindre une valeur double de celui de l'eau pure.

Préparation. — 1° On traite 3 parties de cendres d'os par 2 parties d'acide sulfurique concentré, préalablement étendu de 24 parties d'eau ; on fait digérer vingt-quatre heures, puis on jette le tout sur une toile. La liqueur filtrée est évaporée. On sépare le sulfate de chaux par une seconde filtration. La dissolution acide est étendue d'eau, puis décomposée par le carbonate de soude. Une partie de l'acide phosphorique se précipite à l'état de phosphate de chaux tribasique, mêlé de carbonate calcique. Le phosphate de soude reste en dissolution dans la liqueur qu'on filtre et qu'on évapore jusqu'à cristallisation (Berzelius).

2° On peut utiliser également l'acide chlorhydrique provenant du traitement des os pour en extraire la gélatine. L'acide phosphorique dissous est précipité par un lait de chaux. Le dépôt de phosphate de chaux est décomposé par une quantité calculée d'acide sulfurique. On neutralise ensuite la liqueur filtrée par le carbonate de soude (Grœger).

3° Jean a proposé de chauffer, sur la sole d'un four à réverbère, un mélange de 1 équivalent de phosphate de chaux avec 3 équivalents de sulfate de soude, en présence d'un excès de charbon. On reprend la masse par l'eau, qui dissout le phosphate de soude formé en laissant un résidu de chaux et de sulfure de calcium. Le sel ainsi obtenu est toujours souillé de sulfure de sodium difficile à séparer.

4° Boblique mélange 100 parties de phosphate de chaux fossile avec 60 parties de minerai de fer, et fait passer dans un haut-fourneau des charges alternatives de ce mélange et de combustible. On obtient ainsi un phosphure de fer à aspect métallique, contenant 15 à 20 pour 100 de phosphore, et un laitier fusible. Le phosphate de fer est broyé, puis mélangé avec deux ou trois fois son poids de sulfate de soude sec et 2 à 3 dixièmes de son poids de charbon. On fond ce mélange dans un four à soude. Il se forme ainsi du sulfure ferroso-sodique insoluble et du phosphate de soude qu'on sépare par l'eau. Quant au sulfure ferroso-sodique, on le soumet au grillage qui régénère une partie du sul-

fate de soude, et donne un dégagement d'acide sulfureux utilisable dans les chambres de plomb.

PHOSPHATE DE SOUDE TRIBASIQUE.

$3 NaO, PhO^5$.

On a décrit deux hydrates de phosphate tribasique :

Premier hydrate, $3 NaO, PhO^5 + 20 HO$. — Rammelsberg a obtenu cet hydrate en faisant recristalliser les cristaux d'un rouge jaunâtre, qu'on obtient par l'évaporation des dissolutions de soude caustique provenant des eaux mères de la fabrication du carbonate de soude. Il est en octaèdres réguliers, transparents, d'une réaction fortement alcaline. Ces cristaux subissent la fusion aqueuse vers 100 degrés; ils perdent 48,71 pour 100 d'eau à 110 degrés, le reste (2,46 pour 100) ne se dégage qu'au-dessus de 150 degrés.

La solution aqueuse de cet hydrate, évaporée dans une atmosphère d'acide carbonique, donne des cristaux de carbonate de soude et de phosphate bibasique (Rammelsberg).

Deuxième hydrate, $3 NaO, PhO^5, 24 HO$. — Lames hexagonales, appartenant au système rhomboédrique ou orthorhombique. Les angles varient entre 119°55′ et 121°30′ (Rammelsberg). Ces cristaux sont inaltérables à l'air sec; ils possèdent une saveur fraîche et alcaline. Leur densité est 1,618. Ils fondent vers 76°,7 et perdent 55,19 pour 100 d'eau à 100 degrés. Pour chasser l'équivalent d'eau qu'ils retiennent encore, il faut pulvériser la masse et la chauffer à une température plus élevée. Le départ de l'eau s'effectue beaucoup plus facilement quand on chauffe le phosphate tribasique en présence de l'oxyde de plomb ou du métaphosphate de soude (Graham). D'après Gerhardt, une température de 200 degrés est insuffisante pour dessécher complètement l'hydrate ; le sel anhydre, mis au contact de l'eau, s'y combine avec dégagement de chaleur.

Les cristaux d'hydrate à 24 HO se dissolvent dans 5,1 parties d'eau à 15°,5 (Graham). La table suivante, due à Schiff, indique les densités des dissolutions aqueuses de concentrations diverses :

$3 NaO, PO^5$ pour 100	5	10	15	20
Densités.................	1,0218	1,0445	1,0681	1,0925

La dissolution du phosphate trisodique est fortement alcaline. L'acide carbonique en déplace le troisième équivalent de soude, en formant du carbonate de soude et du phosphate disodique. Chauffée avec un sel ammoniacal, la dissolution du phosphate tribasique en dégage l'ammoniaque, comme le ferait une lessive alcaline. Tous ces phénomènes attestent une dissociation partielle du phosphate trisodique par l'eau en sel bibasique et en alcali libre. Les mesures thermiques effectuées par MM. Berthelot et Louguinine montrent, en effet, que le troisième équivalent ajouté à une solution d'acide phosphorique, dégage une

quantité de chaleur comparable à la chaleur de formation des phénates. L'addition d'un quatrième et d'un cinquième équivalent d'acide produit encore un faible dégagement de chaleur, ainsi qu'on l'observe quand on fait agir des doses progressives d'alcali sur les acides faibles. Le tableau suivant résume les effets thermiques correspondant à une addition successive de proportions croissantes de soude à 1 équivalent d'acide phosphorique dissous dans 6 litres d'eau :

+ 1/2 Na (1 éq. = 2 lit.)		+ 7Cal,8	1er 1/2 NaO	+ 7Cal,2	1er NaO + 14Cal,7,
+ 1 NaO	—	+ 14Cal,68	2e 1/2 NaO	+ 7Cal,5	
+ 1 1/2 NaO	—	+ 20Cal,88	3e 1/2 NaO	+ 6Cal,2	2e NaO + 11Cal,6,
+ 2 NaO	—	+ 26Cal,33	4e 1/2 NaO	+ 5Cal,4	
+ 3 NaO	—	+ 33Cal,59	....		3e NaO + 7Cal,3,
+ 4 NaO	—	+ 35Cal,2	....		4e NaO + 1Cal,6,
+ 5 NaO	—	+ 35Cal,5	....		5e NaO + 0Cal,29,
+ 6 NaO	—	+ 35Cal,5	....		6e NaO + 0Cal,01.

L'action décomposante de l'eau sur le phosphate tribasique se manifeste encore par l'absorption de chaleur considérable résultant de la dilution du phosphate tribasique. Cette absorption atteint — 2Cal,52 pour 5 volumes d'eau (Berthelot et Louguinine).

L'azotate d'argent donne avec la dissolution de phosphate tribasique un précipité jaune de phosphate d'argent, et la liqueur devient neutre (Graham).

L'hydrate solide de phosphate tribasique absorbe le gaz sulfureux en tombant en déliquescence. L'addition d'alcool à la masse sirupeuse en précipite du phosphate acide de soude ; quant au bisulfite de soude formé, il reste en dissolution dans l'alcool.

Préparation. — 1° On peut obtenir ce sel par la voie sèche, en chauffant au rouge 2 équivalents de phosphate disodique avec un excès de carbonate de soude ; dans ces conditions, l'acide carbonique combiné à la soude est déplacé par le troisième équivalent de l'acide phosphorique.

2° Le pyrophosphate et le métaphosphate de soude se transforment également en phosphate tribasique, quand on les fond au rouge avec de la soude caustique ou du carbonate de soude.

3° On prépare facilement le phosphate tribasique, par la voie humide, en mêlant des dissolutions concentrées de phosphate disodique et de soude caustique, dans le rapport des équivalents. Par évaporation et refroidissement, le phosphate trisodique se sépare en prismes de l'hydrate à 24 HO, qu'on purifie par une seconde cristallisation.

PHOSPHATE SODICO-POTASSIQUE.

$NaO,KO,HO,PhO^5 + 14HO.$

Cristaux monocliniques, isomorphes avec le phosphate disodique à 14 équivalents d'eau, ainsi qu'avec l'arséniate disodique; angles : $mm = 78°40'$ $h^1p = 96°21'$; $pa^1 = 128°37'$. Faces : p, m, h^1, h^3, g^1, $b\frac{1}{2}$, $d\frac{1}{2}$, a^1 (Mitscherlich). Leur densité est 1,671. Ils sont inaltérables à l'air (Schiff).

On les obtient en neutralisant le phosphate acide de potasse par le carbonate de soude et évaporant la liqueur jusqu'à cristallisation (Mitscherlich). D'après Liebig, on peut encore neutraliser l'acide phosphorique par une lessive de potasse et ajouter du chlorure de sodium à la liqueur; le phosphate sodico-potassique cristallise, tandis que le chlorure de potassium reste en dissolution.

PYROPHOSPHATES DE SOUDE.

On en a décrit deux : le pyrophosphate acide et le pyrophosphate de soude. On connaît en outre un pyrophosphate double de soude et de potasse.

PYROPHOSPHATE ACIDE.

NaO,HO,PhO^5.

Sel anhydre. — Cristaux mesurables dont la dissolution aqueuse présente une réaction acide et laisse par l'évaporation une croûte friable. Le sel desséché à 220 degrés perd 4,19 pour 100 d'eau quand on le chauffe au rouge, ce qui semble indiquer qu'à cette température sa composition correspond à la formule :

$$2\,NaO,HO,2\,PhO^5.$$

(Fleitmann et Henneberg.)

La dissolution aqueuse du pyrophosphate acide n'est pas modifiée par une ébullition prolongée; l'addition de soude caustique la transforme en pyrophosphate neutre. Elle précipite le chlorure de baryum et l'azotate d'argent.

On obtient le pyrophosphate acide en chauffant le phosphate acide entre 190 et 204 degrés (Graham). Schwarzenberg recommande de dissoudre le pyrophosphate neutre dans l'acide acétique, de précipiter cette dissolution par l'alcool, et de laver les cristaux qui se sont séparés avec de l'alcool concentré.

Sel hydraté, $NaO,HO,PhO^5 + 6HO$. — Il cristallise en gros prismes hexagonaux aplatis et transparents. Au contact de l'eau chaude ces cristaux se désagrègent, puis se dissolvent.

On les obtient en dissolvant dans l'eau le pyrophosphate acide, qui se sépare quand on ajoute de l'alcool à la dissolution du pyrophosphate neutre dans l'acide acétique. L'addition d'acétate de soude à la liqueur favorise la cristallisation (J. Bayer).

PYROPHOSPHATE NEUTRE.

$2NaO,PhO^5$.

Sel anhydre. — Ce sel se présente sous la forme d'une masse cristalline opaque, soluble dans l'eau chaude. Sa dissolution possède une réaction alcaline.

Il fond au rouge en donnant un verre transparent. Maintenu au rouge blanc dans un courant de vapeur d'eau, il se transforme en orthophosphate avec dégagement d'hydrogène phosphoré (H. Struve). Chauffé au rouge dans la vapeur de sulfure de carbone, il donne un composé renfermant du sulfure de sodium et du métaphosphate de soude, dont la composition correspond à la formule NaO,PhO^5,NaS; il se dégage en même temps de l'oxyde de carbone et de la vapeur de soufre d'après l'équation :

$$2(2NaO,PhO^5)+CS^2=NaO,PhO^5,NaS+CO+S.$$

Un mélange à parties égales de pyrophosphate neutre et de sel ammoniac se transforme au rouge en métaphosphate et en chlorure de sodium. Quand on emploie de 5 à 8 parties de sel ammoniac pour 1 partie de pyrophosphate, 1 partie de l'acide phosphorique combiné à la soude se transforme en trichlorure de phosphore qui se volatilise. Chauffé avec l'acide borique et les acides métalliques, le pyrophosphate se transforme en orthophosphate (voy. p. 131).

La dissolution aqueuse du pyrophosphate, soumise à l'électrolyse entre les électrodes de platine, dégage une grande quantité d'oxygène à l'anode, tandis que la cathode se recouvre d'une couche de phosphure de platine, dont la formation est accompagnée de bulles gazeuses qui s'enflamment à l'air (Burckard).

La chaleur spécifique du pyrophosphate neutre, rapportée au poids équivalent, est égale à 30,3; rapportée à l'unité de poids, elle est égale à 0,228 (Regnault).

On prépare le pyrophosphate anhydre en calcinant l'orthophosphate bibasique au rouge sombre.

Hydrate, $2NaO, PhO^5+10HO$. — Cristaux clinorhombiques présentant les faces m, e^1, a^1, o^1, p; angles : $mm=76°5'$; $e^1 e^1=56°10'$; $pe^1=118°8'$; $pa=118°30'$; $po^1=129°46'$.

Ce sel est moins soluble dans l'eau que le phosphate disodique. Poggiale a déterminé la solubilité dans l'eau du pyrophosphate anhydre et hydraté, à des températures comprises entre zéro et 100 degrés. Les nombres suivants indiquent la quantité de sel dissous dans 100 parties d'eau :

Température.	Sel anhydre.	Sel hydraté.
0°	3,16	5,41
10°	3,95	6,81
20°	6,23	10,92
30°	9,95	18,11
40°	13,50	24,97
50°	17,45	33,25
60°	21,83	44,07
70°	25,62	52,11
80°	30,04	63,40
90°	35,11	77,47
100°	40,26	93,11

La solution du pyrophosphate neutre présente une réaction alcaline. Elle précipite les sels d'argent en formant un pyrophosphate blanc. D'après Graham,

une ébullition longtemps soutenue la ramène à l'état d'orthophosphate disodique. Stromeyer affirme, au contraire, que cette dissolution reste inaltérée sous l'action de la chaleur, mais qu'une addition d'acide acétique ou d'un acide minéral provoque sa transformation rapide en orthophosphate.

Chauffée en tubes scellés pendant trois semaines, la dissolution de pyrophosphate corrode fortement le verre; la potasse mise en liberté sature l'acide phosphorique en donnant naissance à l'orthophosphate tribasique.

Le pyrophosphate neutre se dépose, sans altération, du sein de ses dissolutions auxquelles on a ajouté du sel ammoniac ou une dissolution concentrée d'ammoniaque (Winkler, Uelsmann).

On obtient cet hydrate en faisant dissoudre dans l'eau le pyrophosphate neutre anhydre, et abandonnant la liqueur au refroidissement.

PYROPHOSPHATE SODICO-POTASSIQUE.

$$NaO,KO,PhO^5 + 12HO.$$

Fines aiguilles prismatiques transparentes, appartenant au système monoclinique et présentant une réaction alcaline.

On les obtient en saturant une dissolution de pyrophosphate acide de soude avec une lessive de potasse; on évapore la liqueur à consistance sirupeuse et l'on exprime les aiguilles qui se déposent (Schwarzenberg).

MÉTAPHOSPHATES DE SOUDE.

Le monométaphosphate a été découvert par Graham. Depuis, Maddrell et surtout Fleitmann et Henneberg, en reprenant l'étude de ce composé, ont reconnu l'existence de nombreuses modifications isomériques.

MONOMÉTAPHOSPHATE DE SOUDE.

$$NaO,PhO^5.$$

Propriétés. — Le métaphosphate anhydre est une poudre blanche, insoluble dans les acides minéraux étendus. D'après Liebig, ce composé, maintenu quelque temps dans une lessive alcaline bouillante, se transforme intégralement en orthophosphate. Cette métamorphose ne serait que partielle, d'après Graham.

Il fond au rouge en se transformant en hexamétaphosphate (Fleitmann et Henneberg). Il reste inaltéré quand on le calcine dans la vapeur de sulfure de carbone (W. Müller).

Préparation. — On obtient ce sel par divers procédés :

1° En chauffant fortement de la soude caustique en présence d'un léger excès d'acide phosphorique (Fleitmann) ;

2° En maintenant quelques jours le pyrophosphate acide ou le phosphate monosodique à une température comprise entre 205 et 244 degrés. La masse retient encore 2,73 pour 100 d'eau, et seulement 0,37 si la température s'est élevée jusqu'à 315 degrés. On la reprend par l'eau qui laisse un résidu de 7 à 18 pour 100 de monométaphosphate insoluble. Les eaux de lavage sont neutres et paraissent renfermer un mélange de pyrophosphate et d'un polymétaphosphate de soude.

Quand on a calciné le pyrophosphate ou le phosphate acide à une température voisine du rouge sombre, on obtient une masse dure, ayant l'apparence d'une scorie, presque entièrement insoluble dans l'eau, et qui, d'après Graham, constitue le monométaphosphate de soude.

3° On porte rapidement au rouge un mélange de sel ammoniac et de pyrophosphate neutre ou d'orthophosphate disodique. On obtient ainsi un résidu formé de monométaphosphate et de chlorure de sodium, tandis qu'il se dégage de l'ammoniaque et de l'eau :

$$PhO^5,2NaO + AzH^4Cl = PhO^5,NaO + NaCl + AzH^3 + HO.$$

On élimine le chlorure de sodium par des lavages avec de l'alcool à 50 centièmes (Jamieson).

4° Une dernière méthode consiste à fondre un mélange de 2 parties d'azotate de soude avec 1 partie d'acide phosphorique sirupeux.

DIMÉTAPHOSPHATE DE SOUDE.

$$2NaO,2PhO^5 + 2HO.$$

Propriétés. — Belles aiguilles qui perdent leur eau de cristallisation à 100 degrés. Le sel desséché fond au rouge naissant. La masse en fusion, rapidement refroidie, présente les propriétés de l'hexamétaphosphate de soude. Cette transformation isomérique ne s'accomplit qu'au moment même de la fusion.

Le dimétaphosphate anhydre est très avide d'eau. Il s'échauffe quand on l'humecte. Le sel hydraté se dissout dans 7,2 parties d'eau froide ; sa solubilité n'augmente pas avec la température. Sa solution est neutre ; abandonnée à elle-même pendant un mois, à la température ordinaire, elle reste inaltérée. Une ébullition soutenue lui communique une réaction acide, par suite de la transformation du métaphosphate en orthophosphate monosodique. Le dimétaphosphate de soude est insoluble dans l'alcool fort, et très peu soluble dans l'alcool étendu.

Le dimétaphosphate de soude se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique concentré ; l'alcool le précipite inaltéré de cette dissolution. Les acides minéraux étendus, surtout l'acide sulfurique, le transforment à l'ébullition en orthophosphate acide.

La dissolution de dimétaphosphate sodique, additionnée d'une lessive de soude, ne se modifie pas quand on l'évapore.

Préparation.— On l'obtient en faisant digérer le dimétaphosphate de cuivre avec une dissolution bouillante de pentasulfure de sodium, dont il faut éviter d'employer un excès. La liqueur est évaporée à cristallisation. On purifie les cristaux en les reprenant par l'eau. L'addition de l'alcool à la dissolution aqueuse en précipite l'orthophosphate sous forme de poudre ou de belles aiguilles, selon le degré de concentration de la liqueur.

TRIMÉTAPHOSPHATE DE SOUDE.

$$3NaO,3PhO^5 + 6HO.$$

Propriétés. — Prismes tricliniques dont les côtés font un angle de 84° 30′ avec la base. Les angles des faces sont respectivement égaux à 73° 10′ et à 170 degrés. Leur saveur est fraîche et salée. Ils sont neutres au tournesol. Ils perdent 24,63 pour 100 d'eau dans le vide sec, et 24,94 pour 100 à 100 degrés. La fusion ignée en chasse encore 1,18 pour 100 d'eau. Ils n'éprouvent pas la fusion aqueuse.

Le trimétaphosphate hydraté se dissout dans 4,5 parties d'eau froide. Cette dissolution devient acide quand on la maintient à l'ébullition; elle renferme alors du phosphate monosodique. Le trimétaphosphate est insoluble dans l'alcool concentré; l'alcool faible n'en dissout que des traces.

Préparation. — 1° On chauffe lentement et uniformément de l'orthophosphate ammoniaco-sodique, en évitant d'élever la température jusqu'à la fusion du sel. On broie la masse avant qu'elle ait perdu sa réaction acide, et on la chauffe de nouveau en la malaxant continuellement pour empêcher qu'elle ne s'agglomère. On cesse de chauffer dès que la réaction acide n'est plus que très faible. On reprend par l'eau froide, qui laisse un résidu insoluble de monométaphosphate. Les eaux de lavage, évaporées à 30 degrés, donnent une cristallisation de trimétaphosphate.

2° On abandonne à un refroidissement très lent une grande masse d'hexamétaphosphate de soude fondu. Celle-ci se transforme ainsi en un magma cristallisé, qu'on reprend par une quantité limitée d'eau chaude. Le liquide se sépare en deux couches : la supérieure renferme du trimétaphosphate, tandis que la couche inférieure ne contient que de l'hexamétaphosphate. Ces deux couches se mélangent en présence d'un grand excès d'eau.

TÉTRAMÉTAPHOSPHATE DE SOUDE.

$$4NaO,4PhO^5 + 4HO.$$

Propriétés.— Masse transparente et fendillée, non hygrométrique et neutre au tournesol. Elle fond au rouge en se transformant en hexamétaphosphate.

Préparation. — On l'obtient en décomposant les tétramétaphosphates de

cadmium, de plomb, de bismuth, ou le tétramétaphosphate cuprico-sodique, par une dissolution de sulfure de sodium. Toutefois, il est difficile de le séparer des sulfures métalliques qui l'accompagnent.

Voici comment Fleitmann recommande d'opérer : On arrose le tétramétaphosphate de plomb réduit en poudre fine avec une dissolution de foie de soufre. Le mélange s'échauffe et se gonfle, en donnant un gâteau noir élastique formé d'un mélange de sulfure de plomb et de tétramétaphosphate de soude, et qui ne perd pas sa viscosité et ne laisse pas dissoudre une trace de métaphosphate quand on le traite par 100 parties d'eau bouillante. En faisant usage de tétramétaphosphate de plomb non purifié, qui renferme beaucoup de sel amorphe, on parvient, à l'aide d'une digestion prolongée dans une grande quantité d'eau, à lessiver la masse et à obtenir une dissolution de tétramétaphosphate. L'addition d'alcool en précipite le sel.

HEXAMÉTAPHOSPHATE DE SOUDE.

$6NaO,6PhO^5$.

Propriétés. — Ce sel se présente sous la forme d'une masse vitreuse, incolore et limpide, d'une saveur fade, rougissant à peine le tournesol, déliquescente à l'air, et se dissolvant dans l'eau sans dégagement de chaleur. Il se dissout très facilement dans l'alcool (Graham). Sa dissolution aqueuse, évaporée à 38 degrés, laisse un résidu gommeux et transparent qui renferme environ 1 équivalent d'eau, et qui se transforme en pyrophosphate quand on le chauffe à 204 degrés.

La dissolution d'hexamétaphosphate de soude se conserve indéfiniment à la température ordinaire.

Additionnée d'une lessive de soude, elle ne s'altère pas à l'ébullition ; mais, si l'on évapore le mélange à sec et qu'on chauffe le résidu au rouge, tout se transforme en orthophosphate.

L'électrolyse de l'hexamétaphosphate donne lieu, d'après Burckard, aux mêmes phénomènes que celle du pyrophosphate (voy. p. 139).

L'hexamétaphosphate de soude possède, comme le borax, la propriété de dissoudre un grand nombre d'oxydes métalliques. C'est ce qui explique l'emploi du sel de phosphore dans les essais au chalumeau, ce sel se transformant en hexamétaphosphate sous l'action de la flamme.

Préparation. — On l'obtient par la fusion ignée de l'orthophosphate monosodique ou de l'orthophosphate ammoniaco-sodique (sel de phosphore). C'est le produit ultime de l'action de la chaleur sur les autres variétés isomériques de métaphosphates. Il faut refroidir rapidement la masse fondue, afin d'éviter sa rétrogradation partielle à l'état de trimétaphosphate.

PYROPHOSPHATE ET MÉTAPHOSPHATE DE SOUDE.

$$2NaO,PO^5,NaO,PO^5 + 18HO.$$

Propriétés. — Prismes inaltérables à l'air. Ils perdent leur eau de cristallisation à 100 degrés. Il se dissolvent lentement dans 2 parties d'eau froide. Leur dissolution est faiblement alcaline, mais elle ne tarde pas à prendre une réaction acide par suite de la transformation d'orthophosphate; à la température de l'ébullition, cette métamorphose s'accomplit en une demi-heure (Uelsmann, Fleitmann et Henneberg).

Préparation. — On fond dans un creuset de platine un mélang ede 76,9 parties d'hexamétaphosphate de soude et de 100 parties de pyrophosphate; ou bien de 187 parties d'hexamétaphosphate et 100 parties d'orthophosphate trisodique. On continue l'action du feu pendant quelque temps en remuant la matière fondue.

Par refroidissement, elle se prend en une masse cristalline. On la broie en poudre fine, qu'on introduit dans une quantité d'eau bouillante insuffisante pour tout dissoudre. On se hâte de filtrer la dissolution, puis on la refroidit aussi rapidement que possible; au bout de douze à vingt-quatre heures, elle abandonne des cristaux du sel hydraté.

L'eau mère renferme une certaine quantité d'orthophosphate acide de soude qui s'est formé pendant la dissolution de la masse fondue. On l'évapore à sec, on fond le résidu et on le reprend par l'eau pour obtenir une nouvelle cristallisation.

DÉCAPHOSPHATE DE SOUDE.

$$2(NaO,PhO^5,5NaO,5PhO^5) = 6NaO,10PhO^5.$$

En fondant un mélange de 100 parties de pyrophosphate de soude avec 307,5 parties d'hexamétaphosphate, Fleitmann et Henneberg ont obtenu une masse vitreuse, ayant la composition indiquée par la formule ci-dessus. Les dissolutions de ce sel double cristallisent plus difficilement que celles du sel précédent.

DIMÉTAPHOSPHATE SODICO-POTASSIQUE.

$$NaO,KO,2PhO^5 + 2HO.$$

Propriétés. — Cristaux volumineux qui perdent une partie de leur eau à 150 degrés; le reste ne se dégage qu'au rouge sombre. A une température un peu plus élevée, le sel fond en un verre soluble dans l'eau et qui renferme des hexamétaphosphates de soude et de potasse.

Le dimétaphosphate double est soluble dans 24 parties d'eau froide.

Préparation. — On l'obtient, sous forme de précipité cristallin, quand on mélange des dissolutions de dimétaphosphate de soude et de potasse. Il se forme encore par double décomposition, quand on mélange des dissolutions de chlorure de sodium et de dimétaphosphate de potasse, ou de chlorure de potassium et de dimétaphosphate de soude.

Pour obtenir le sel double en gros cristaux, il suffit de le faire redissoudre dans l'eau et d'évaporer la dissolution.

SULFOPHOSPHATE DE SOUDE.

Propriétés. — Ce sel a été découvert par Wurtz. Il cristallise en tables hexagonales très brillantes. D'après F. de la Provostaye, ce sont des lamelles très minces, appartenant au système rhomboédrique (angle du rhomboèdre primitif : 104°20′ ; inclinaison d'une facette du rhomboèdre équiaxe sur chacune des faces voisines du rhomboèdre : 127°50′; angle de face du rhomboèdre et de la face basique : 114°30′; angle de face de l'équiaxe avec les faces basiques : 132 à 133 degrés). Ce sel n'est donc pas isomorphe avec le phophaste tribasique à 24 HO décrit par Graham.

Les cristaux de sulfophosphate de soude s'effleurissent à l'air sec. Ils sont très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. La dissolution aqueuse du sel est très alcaline.

Le chlore, le brome et l'iode le décomposent instantanément en mettant le soufre en liberté et en s'emparant d'une partie du sodium. L'acide nitrique transforme le sulfophosphate en phosphate, et il se dépose du soufre. Les acides non oxydants décomposent le sulfophosphate de soude en mettant l'acide sulfophosphorique en liberté. Si l'on fait bouillir la liqueur, celui-ci se décompose en hydrogène sulfuré et acide phosphorique. Cette décomposition se produit également avec l'acide acétique. L'équation suivante rend compte de cette réaction :

$$PO^3S^2,3HO + H^2O^2 = PO^5,3HO + 2HS.$$

D'après Michaelis, la décomposition ne s'accomplit pas entièrement dans ce sens; une partie de l'acide sulfophosphorique se dédouble en acide phosphoreux et en soufre libre.

Préparation. — « On traite le chlorosulfure de Sérullas par un grand excès de lessive de soude moyennement concentrée; on introduit le tout dans un appareil distillatoire, et l'on chauffe au bain-marie. Il se manifeste bientôt une sorte d'ébullition qui indique que la réaction s'accomplit avec énergie, et en même temps une portion du chlorosulfure passe dans le récipient avec les vapeurs aqueuses. La lessive caustique qui renferme presque toujours des sels métalliques, noircit par suite de la formation des sulfures. Quand tout le chlorosulfure a disparu, on laisse refroidir la liqueur, qui se prend ordinairement en masse du jour au lendemain ; on laisse égoutter les cristaux, on les lave avec

un peu d'eau froide et on les purifie très facilement par plusieurs cristallisations :

$$PCl^3S^2 + 6NaO = PO^3S^2,3NaO + NaCl.$$

« Il est nécessaire de faire réagir un excès de soude sur le chlorosulfure, de manière que la liqueur soit fortement alcaline à la fin de l'opération. » Sinon, en prolongeant l'ébullition, la liqueur deviendrait neutre, puis acide, et l'acide sulfophosphorique libre se détruirait rapidement en hydrogène sulfuré et acide phosphorique, comme on l'a vu plus haut. Aussi Sérullas avait-il annoncé que le chlorosulfure de phosphore donne des sulfures et des phosphates en présence des alcalis.

MÉTAPHOSPHATE DE SOUDE ET SULFURE DE SODIUM.

$NaO,PhO^5,NaS.$

W. Müller a obtenu ce composé, sous la forme d'une masse frittée, d'un blanc grisâtre, en faisant passer un courant de sulfure de carbone sur du pyrophosphate de soude chauffé au rouge. Il se dégage des vapeurs de soufre et de l'oxyde de carbone, d'après l'équation :

$$2NaO,PhO^3 + CS^2 = NaO,PhO^5,NaS + CO + S.$$

Ce composé est soluble dans l'eau et dégage de l'hydrogène sulfuré quand on le traite par les acides. Il s'altère à la longue. Humecté d'eau, il s'échauffe et dégage de l'hydrogène sulfuré. Il ne coagule pas l'albumine quand on l'a additionné d'acide acétique.

ARSÉNITE DE SOUDE.

$2NaO,HO,AzO^3.$

C'est une masse visqueuse qui, évaporée jusqu'à consistance de sirop, donne par le refroidissement de petits cristaux grenus.

On l'obtient en faisant digérer de l'acide arsénieux avec de l'hydrate de soude. L'acide arsénieux, fondu avec le carbonate de soude, s'y combine, mais on ne peut obtenir des produits cristallisés (Berzelius).

ARSÉNIATES DE SOUDE.

On a décrit :

L'arséniate acide.............	$NaO,2HO,AsO^3 + 4HO$.
L'arséniate bibasique..........	$2NaO,HO,AsO^5 + 24HO$.
L'arséniate tribasique..........	$3NaO,AsO^5 + 24HO$.
L'arséniate potassico-sodique...	$KO,NaO,HO,AzO^5 + 16HO$.

ARSÉNIATE MONOSODIQUE.

$$NaO,2HO,AsO^5 + 4HO.$$

Ce sel cristallise en gros cristaux non efflorescents dont la forme est le prisme droit à base rhombe.

On l'obtient en ajoutant de l'acide arsénique à la dissolution de l'arséniate bisodique jusqu'à ce que la liqueur ne précipite plus le chlorure de baryum. Par évaporation, on obtient l'arséniate acide cristallisé.

ARSÉNIATE DISODIQUE.

$$2NaO,HO,AsO^5 + 24HO.$$

Gros prismes efflorescents à réaction alcaline. L'hydrate à 24 équivalents d'eau se forme à basse température. Quand le sel cristallise à une température de 18 à 20 degrés, au sein d'une dissolution concentrée abandonnée à l'évaporation spontanée, il ne contient que 16 équivalents d'eau de cristallisation et n'est plus efflorescent (Gmelin).

On obtient l'arséniate disodique en saturant l'acide arsénique par un léger excès de carbonate de soude.

D'après Mitscherlich, quand on ajoute à une dissolution de ce sel assez d'acide arsénique pour que la liqueur devienne tout à fait neutre, on obtient une combinaison dans laquelle l'acide contient trois fois et un tiers autant d'oxygène que la base. La dissolution de ce sel se décompose par l'évaporation ; elle donne des cristaux d'arsénite disodique, et il reste dans l'eau mère un sel avec excès d'acide.

ASÉNIATE TRISODIQUE.

$$3NaO,AsO^5 + 24HO.$$

Il cristallise comme le phosphate trisodique, en prismes à 6 pans. Il est inaltérable à l'air à l'état solide. Mais, en dissolution, il attire l'acide carbonique de l'air.

Les cristaux fondent à 85°,5. Leur densité est 1,762 (Schiff). 100 parties d'eau à 15°,5 dissolvent 28 parties de ce sel.

L'arséniate trisodique retient, même au rouge, 0,47 pour 100 d'eau qu'il ne perd que par la fusion avec le sel acide (Graham).

On l'obtient de la même façon que le phosphate tribasique, en ajoutant à la dissolution de l'arséniate disodique un excès de soude caustique, évaporant le mélange jusqu'à formation d'une croûte cristalline, et l'abandonnant à un refroidissement lent (Graham).

ARSÉNIATE POTASSICO-SODIQUE.

$$KO,NaO,HO,AsO^5 + 16HO.$$

Ce sel ressemble au phosphate double de potasse et de soude. Sa densité est égale à 1,884. On l'obtient en neutralisant le phosphate acide de potasse par le carbonate de soude, ou le phosphate acide de soude par le carbonate de potasse.

BORATES DE SOUDE.

On connaît six borates de soude :

Le biborate trisodique.............	$3NaO,2BoO^3$.
Le métaborate.....................	NaO,BoO^3.
Le biborate monosodique ou borax...	$NaO,2BoO^3$.
Le tétraborate....................	$NaO,4BoO^3$.
Le pentaborate....................	$NaO,5BoO^3$.
L'hexaborate......................	$NaO,6BoO^3$.

BIBORATE TRISODIQUE (?).

$$3NaO,2BoO^3.$$

D'après Arfevdson, quand on fond 1 équivalent de borax en présence d'un excès de carbonate de soude, il se dégage 2 équivalents d'acide carbonique d'après l'équation :

$$NaO,2BoO^3 + 2(NaO,CO^2) = 3NaO,2BoO^3 + 2CO^2.$$

H. Rose en fondant 1 équivalent d'acide carbonique avec un excès de carbonate de soude n'en dégagerait que 1,25 d'équivalent d'acide carbonique, ce qui correspond à la formation d'un borate $5NaO,4BoO^3$.

M. Mallard affirme au contraire que la fusion de l'acide borique avec le carbonate de soude donne naissance au composé $6NaO,BoO^3$.

Enfin, Bloxam en fondant, au creuset d'argent, 1 équivalent d'acide borique en

présence d'un excès de soude caustique, a constaté qu'il se dégage 3 équivalents d'eau, ce qui paraît indiquer la formation d'un borate trisodique $3NaO,BoO^3$, d'après l'équation :

$$BoO^3 + 3NaHO^2 = 3NaO,BoO^3 + 3HO.$$

Ce savant en évaporant au bain-marie une dissolution aqueuse de 3 équivalents d'acide borique et 1 équivalent de carbonate de soude est parvenu à déplacer tout l'acide carbonique combiné à la soude. En portant au rouge sombre un mélange de 1 équivalent d'acide borique avec une proportion de carbonate de soude variant de 1,3 à 3,1 équivalents de carbonate de soude, la quantité d'acide carbonique déplacé est exactement de 1 équivalent; au rouge clair, on parvient à chasser 2,3 d'équivalent de CO^2 quand on fait réagir 1 équivalent de BoO^3 sur 5,6 équivalents de carbonate de soude.

D'après Tate, l'acide borique déplace complètement l'acide azotique du salpêtre. A la température de la fusion du fer, le sulfate de soude subit un commencement de décomposition, et l'acide borique se combine partiellement à la soude.

Les formules attribuées à ces divers composés ne sont pas suffisamment établies. Cependant les recherches précitées semblent indiquer l'existence de nombreux borates basiques.

MÉTABORATE SODIQUE.

NaO,BoO^3.

Sel anhydre. — On l'obtient en chauffant 191 parties de borax octaédrique avec 53 parties de carbonate de soude sec jusqu'à la température de fusion de l'argent.

On peut encore laisser refroidir lentement le verre limpide qui se forme quand on fond le borax avec la soude caustique, et décanter la partie liquide des cristaux qui se sont formés au sein de la masse. Ainsi préparé, le métaborate anhydre se présente sous la forme de lamelles hexagonales transparentes (Wunder).

D'après Stromeyer, en mêlant des dissolutions alcooliques d'acide borique et de soude caustique, il se sépare, quand on a employé un grand excès de soude, un liquide visqueux qui se prend bientôt en une masse cristalline de métaborate.

Premier hydrate, $NaO,BoO^3,4HO$. — Grands prismes clinorhombiques qui restent transparents quand on les a essorés, puis desséchés dans le vide, mais qui s'effleurissent rapidement à l'air. Ils présentent une réaction fortement alcaline et sont très solubles dans l'eau.

On obtient cet hydrate en évaporant dans une cornue, jusqu'à consistance sirupeuse, une dissolution aqueuse de borax en présence d'un grand excès de soude (Benedikt).

Deuxième hydrate, $NaO,BoO^3,6HO$. — Cristaux confus qui se séparent, d'après Berzelius, quand on refroidit longtemps à zéro la liqueur provenant de la fusion aqueuse de l'hydrate à 8 HO.

Troisième hydrate, $NaO,BoO^3,8HO$. — Prismes courts à six pans, appartenant au système triclinique. Ces cristaux fondent à 57 degrés dans leur eau de cristallisation; la liqueur refroidie donne des cristaux de l'hydrate à 4 ou 6 HO. Chauffée à une température plus élevée, la masse fondue bouillonne, puis se boursoufle comme le borax, et finit par éprouver la fusion ignée.

Le métaborate sec ou hydraté absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air en se transformant progressivement en un mélange de borax et de carbonate de soude. Les solutions aqueuses se comportent d'une façon identique, mais il suffit de les porter à l'ébullition pour en dégager tout l'acide carbonique absorbé (Berzelius).

On obtient cet hydrate en dissolvant le métaborate anhydre dans une quantité d'eau bouillante un peu supérieure à celle qui serait nécessaire pour tout dissoudre. Un refroidissement lent en vase clos permet de l'obtenir en cristaux volumineux (Ditscheiner).

Benedikt conseille d'évaporer dans une cornue une dissolution aqueuse de borax, à laquelle on a ajouté une quantité équivalente de soude caustique.

BIBORATE DE SOUDE OU BORAX.

$NaO,2BoO^3$.

Sel anhydre.

Propriétés. — Le borax anhydre forme une masse vitreuse, transparente et cassante, d'une saveur alcaline. Densité : 2,367 (Filhol), 2,371 à 20 degrés (Favre et Valson). Exposé à l'air, il ne tarde pas à en absorber l'humidité en devenant opaque.

Le borax est très soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide. D'après Mulder, 100 parties d'eau en dissolvent 1,4 partie à zéro et 55,3 parties à 100 degrés. Le tableau suivant, dû à Poggiale, indique les solubilités de borax anhydre et de borax prismatique, aux diverses températures :

Températures.	Borax anhydre dissous dans 100 parties d'eau.	Borax prismatique (à 10 HO) dissous dans 100 parties d'eau.
0°	1,49	2,83
10°	2,42	4,65
20°	4,05	7,88
30°	6,00	11,90
40°	8,79	17,90
50°	12,93	27,41
60°	18,09	40,43
70°	24,22	57,85
80°	31,17	76,19
90°	40,14	116,66
100°	55,16	201,43

Les dissolutions de borax présentent à un haut degré le phénomène de la sursaturation. D'après Tomlinson, une dissolution sursaturée peut être refroidie jusqu'à —17°,8 sans se prendre en masse. M. Gernez a observé que les dissolutions légèrement sursaturées peuvent se conserver indéfiniment liquides, à la température ordinaire, dans un ballon de verre dont le col est maintenu incliné. Si la solution est très concentrée et renferme à 12 degrés plus de 1,5 de sel pour 2 d'eau, elle abandonne spontanément des cristaux octaédriques quand on la conserve à l'abri des poussières de borax, mais elle reste sursaturée par rapport au sel prismatique. La séparation du borax octaédrique dans ces conditions est analogue à celle des cristaux de sulfate de soude à 7 HO. Au contact de l'air, cette sursaturation cesse par suite de la chute dans le liquide de parcelles de borax prismatique.

La densité des dissolutions de borax saturées à 17 degrés est de 1,0208 (Stolba). Les solutions saturées à chaud bouillent à 105 degrés (Griffith).

Le borax est insoluble dans l'alcool fort. Il se dissout dans les solutions alcooliques d'acétate de soude. Il est soluble dans 14 parties de glycérine d'une densité de 1,225 (A. Vogel).

Les dissolutions aqueuses de borax présentent une réaction alcaline, ce qui indique une dissociation partielle du sel dissous par l'eau, dissociation dont la grandeur augmente avec la dilatation ainsi que le démontre l'expérience suivante due à H. Rose : On ajoute de la teinture de tournesol et quelques gouttes d'acide à une dissolution de borax saturée à froid, de façon à faire virer au rouge la teinte du colorant; en étendant la liqueur d'une grande quantité d'eau, elle redevient bleue.

M. Berthelot a mesuré les chaleurs dégagées par l'union de l'acide borique avec la soude :

B^2O^6 (2 éq. = 4 lit.) + NaO (1 éq. = 2 lit.) dégage.....	+ 11Cal,56	19,82
— + 2 éq. NaO....................	+ 8Cal,26	
— + 3 éq. NaO....................	+ 0Cal,17	

On voit que la chaleur dégagée par le premier équivalent de soude est plus faible que celle qui correspond à la neutralisation des acides forts. Le deuxième équivalent dégage moins de chaleur que le premier, par suite de la décomposition partielle du borate bibasique par l'eau en borate monobasique et soude libre. L'addition d'un troisième équivalent d'alcali ne produit qu'un effet négligeable, et la saturation reste incomplète, même en présence d'un excès de base.

Pour mettre en évidence cette action décomposante, M. Berthelot a fait réagir l'acide borique sur la soude en présence de proportions d'eau croissantes. Il a trouvé :

B^2O^5 + NaO	en présence de	$220\,H^2O^2$ dégage..............	+ 11Cal,75
—	—	$330\,H^2O^2$......................	+ 11Cal,57
—	—	$440\,H^2O^2$......................	+ 11Cal,13
—	—	$1320\,H^2O^2$......................	+ 10Cal,91

La variation atteint donc un douzième de la chaleur totale pour une dilution suffisante. D'autre part, le borate bisodique, étendu de 5 volumes d'eau, absorbe

$-1^{Cal},45$; le borate trisodique, amené au même degré de dilution, absorbe $-1,66$.

Les dissolutions de borax absorbent l'acide carbonique qui déplace entièrement l'acide borique combiné à la soude, et prennent une réaction nettement acide. L'addition d'alcool à la dissolution ainsi modifiée n'en précipite pas de borax ; mais l'évaporation de la liqueur à 100 degrés en dégage tout l'acide carbonique et régénère le biborate de soude.

L'hydrogène sulfuré produit des phénomènes analogues. A froid, les dissolutions de borax en absorbent une quantité notable. Mais sous l'action de la chaleur, l'acide borique déplace l'acide sulfhydrique qui se dégage. La solution de borax saturée de HS, agitée avec de l'éther, cède tout son acide borique au dissolvant, tandis que le sulfure de sodium formé reste en dissolution dans la couche aqueuse (Schweizer).

Toutes ces réactions concourent à démontrer la dissociation des dissolutions de borax par l'eau. On se rend compte ainsi comment l'hydrogène sulfuré dont l'union avec la soude ne dégage que $+3^{Cal},85$ peut déplacer l'acide borique combiné à la soude. L'acide sulfhydrique s'unit à la soude libre, mais l'équilibre se trouvant ainsi rompu, il se reforme une nouvelle quantité d'alcali libre aux dépens du borate dissous. Le déplacement de l'acide borique ne peut cependant être total parce que les dissolutions des sulfures sont elles-mêmes dissociées en acide sulfhydrique, sulfhydrate et alcali libre. A chaud, la réaction se renverse par suite de la volatilité de l'hydrogène sulfuré.

En versant goutte à goutte de l'acide sulfurique dans une dissolution de borax colorée en bleu par le tournesol, on voit la teinte de la liqueur virer progressivement au rouge vineux, puis à la nuance pelure d'oignon quand la totalité de l'acide borique a été déplacée (Gay-Lussac, Laurent).

Le chlore décompose les dissolutions de borax ; il agit sur la soude libre en la transformant en hypochlorite, et cette action, qui n'est limitée par aucune réaction inverse, se poursuit jusqu'au déplacement intégral de l'acide borique.

A chaud, l'acide chlorhydrique aqueux transforme toute la soude du borax en chlorure de sodium.

L'acide silicique gélatineux est sans action sur le borax. Les acides organiques donnent lieu à des actions de partage (Schweizer).

Le borax fondu, soumis à l'électrolyse, donne un dégagement d'oxygène au pôle positif et d'un gaz brûlant avec une flamme jaune au pôle négatif. Si l'on emploie des électrodes de platine, elles se recouvrent de borure de platine.

Chauffé avec du charbon, il dégage des bulles d'un gaz qui détone en donnant une fumée blanche, et se transforme en une masse noire qui blanchit quand on l'expose à l'air (Clarke).

Fondu avec du phosphore amorphe, il donne un verre coloré en brun foncé qui se dissout dans l'eau en laissant un résidu de bore amorphe (Dragendorff).

Le borax fondu possède la curieuse propriété de dissoudre un grand nombre d'oxydes, en formant un verre transparent doué de teintes diverses, caractéristiques pour chacun d'eux. C'est ainsi qu'il donne :

Avec l'oxyde de nickel............	un verre jaune.
Avec l'oxyde de cobalt...........	un verre d'un bleu saphir.
Avec l'oxyde de fer..............	un verre vert.
Avec l'oxyde de chrome..........	un verre d'une couleur d'émeraude.
Avec le bioxyde de manganèse.....	un verre améthyste.
Avec le bioxyde de cuivre.........	un verre d'un bleu clair.
Avec l'oxydule de cuivre..........	un verre d'un rouge pourpre.
Avec l'urane.....................	un verre jaune clair.
Avec l'oxyde d'or................	un verre dont la couleur varie du rose au rouge vif.
Avec le chlorure d'argent.....	un verre d'un jaune ambré.

On a utilisé ces colorations dans l'essai pyrognostique des métaux. Selon qu'on place la perle de borax dans la zone oxydante ou dans la zone réductrice de la flamme du chalumeau, on peut obtenir la teinte correspondant au peroxyde ou au protoxyde du métal.

Les oxydes blancs donnent avec le borax des perles incolores ou teintées en jaune pâle.

Le pouvoir dissolvant du borax pour les oxydes a reçu une application industrielle dans la brasure des métaux. Il décape les surfaces métalliques qu'on veut souder ensemble, et les recouvre d'un vernis qui empêche leur oxydation par la flamme du chalumeau. On l'emploie encore dans un grand nombre d'essais de minerai par la voie sèche, où il facilite la vitrification des scories et la réunion du métal en un culot homogène.

Préparation. — On obtient le borax anhydre ou vitreux, en déshydratant le borax octaédrique ou prismatique à une chaleur modérée. La masse poreuse et friable ainsi obtenue est pulvérisée, puis portée à la température rouge qui la ramollit et lui fait éprouver la fusion ignée.

Borax octaédrique, $NaO,2BoO^3 + 5HO$.

Propriétés. — Ce sel cristallise en octaèdres quadratiques, d'une densité de 1,815, plus durs que les cristaux du borax prismatique, présentant une cassure conchoïdale. Sous l'action de la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation, puis se boursoufle et finit par former une masse friable.

« Les cristaux de borax octaédrique adhèrent tellement entre eux que leur agglomération, détachée des parois des cristallisoirs, forme des plaques dures, sonores, tandis que les cristaux de borax prismatique n'ont entre eux presque aucune adhérence. Ces deux borax se distinguent encore en ce que le borax octaédrique reste transparent dans l'air sec, et devient opaque en s'hydratant (et formant des petits cristaux de borax prismatique dans l'air humide). C'est tout le contraire relativement au borax prismatique : il reste transparent dans l'air humide, et devient opaque en perdant la moitié de son eau dans l'air sec » (Payen).

Antérieurement aux travaux de M. Gernez, on admettait que le borax octaédrique n'est stable dans ses dissolutions qu'à une température supérieure à

56 degrés, tandis que le borax prismatique constitue la modification stable à la température ordinaire. Les recherches de M. Gernez dont il a été question plus haut (voy. p. 151), montrent que les dissolutions sursaturées refroidies à + 8 degrés abandonnent spontanément des cristaux de borax octaédrique; on peut même, en concentrant la dissolution dans le vide, faire cristalliser tout le sel sous la modification octaédrique.

M. Gernez attribue l'opacité qui se produit dans les cristaux octaédriques abandonnés à l'air humide, à la sursaturation de l'eau mère interposée entre les couches du cristal, sursaturation qui n'existe que par rapport à la variété prismatique moins soluble que l'autre; les germes de sel prismatique, répandus dans les poussières atmosphériques, font cesser cette sursaturation en déterminant la formation dans l'eau mère de cristaux prismatiques.

Préparation. — Voici, d'après Payen, le résumé des opérations qui servent à la fabrication industrielle du borax :

On échauffe à 100 degrés, à l'aide d'un barbotage de vapeur, 1000 litres d'eau renfermés dans une cuve en bois doublée de plomb. On y introduit alors, par petites portions, 1300 kilogrammes de cristaux de soude, puis 1200 kilogrammes d'acide borique. Cet acide se combine à la soude et dégage l'acide carbonique. L'effervescence cesse bientôt après la dernière addition d'acide. Le liquide marque alors 21 ou 22 degrés à l'aréomètre Baumé. On ferme le couvercle de la cuve, on laisse déposer dix ou douze heures, puis on siphonne le liquide clair qu'on dirige dans de vastes cristallisoirs, doublés de plomb, profonds de $0^m,33$. La première cristallisation du borax s'opère en trente-six ou soixante-douze heures suivant la température de l'air ambiant. On fait écouler l'eau mère, puis on détache les cristaux avec un ciseau.

Pour les opérations suivantes, on remonte dans la cuve les eaux-mères et les eaux de lavage des dépôts. Après trois ou quatre opérations semblables, le sulfate de soude est assez abondant pour cristalliser dans les eaux mères ; on les soutire dès qu'elles ont atteint la température de 31 ou 32 degrés, qui correspond au maximum de solubilité du sulfate. Les eaux mères refroidies abandonnent la majeure partie du sulfate de soude ; on les évapore alors de façon à obtenir une nouvelle cristallisation de borax. Cette dernière eau mère, décantée à 30 degrés, puis évaporée, laisse précipiter du sel marin ; soumise à un nouveau refroidissement, elle peut donner encore un dépôt de borax.

Ainsi obtenu, le borax est impur et doit subir un *raffinage.* On porte à 100 degrés, par un barbotage de vapeur, 5600 litres d'eau dans une cuve de bois doublée de plomb. On plonge dans cette eau bouillante un panier de fer rempli de borax brut auquel on ajoute 4 pour 100 de cristaux de soude, de façon à obtenir une solution marquant 30 degrés Baumé. On laisse déposer deux heures, puis on fait couler le liquide dans un grand cristallisoir de $1^m,45$ de profondeur, muni d'un couvercle doublé de plomb. La cristallisation commence dès que la température est descendue à 79 degrés. Au bout de cinq à six jours, quand le thermomètre ne marque plus que 56 degrés, on se hâte de siphonner le liquide, pour éviter la formation de cristaux prismatiques. Le borax octaédrique est détaché au ciseau, et conservé à l'abri de l'humidité qui le désa-

grège en formant peu à peu du borax prismatique dans l'eau mère d'interposition.

Lunge propose de fondre l'acide borique avec la moitié de son poids de sel de soude, de lessiver la masse fondue, et d'abandonner au refroidissement le liquide éclairci par le repos.

Pour purifier le borax brut de l'Inde et de la Chine, connu sous le nom de *tinkal*, on le lave à l'eau renfermant 5 pour 100 de sel de soude, afin de dissoudre les matières grasses. On le fait dissoudre ensuite dans de l'eau à laquelle on a ajouté 12 pour 100 de cristaux de soude. On préfère quelquefois mélanger le *tinkal* avec 1 pour 100 de chaux éteinte et un peu d'eau froide ; on le fait ensuite dissoudre dans l'eau bouillante, on écume le savon calcaire et l'on fait cristalliser la dissolution.

D'après Clouet, on peut encore détruire les corps gras en calcinant le *tinkal* avec 10 pour 100 de nitrate de soude.

La *boronatrocalcite* du Pérou peut encore être utilisée comme source de borax. Il suffit de décomposer ce borate de chaux par une quantité équivalente de carbonate de soude dans l'eau bouillante. Le carbonate de chaux se précipite, le borate de soude reste dissous (Payen).

Ajoutons que pour la saturation de l'acide borique, Jean a proposé de remplacer le carbonate de soude par le sulfure de sodium. On réduit le sulfure en petits fragments, qu'on introduit dans un sac de toile, suspendu à côté de sacs pareils chargés d'acide borique, dans un vase clos rempli d'eau froide. Il se forme ainsi du borax, et de l'hydrogène sulfuré qu'on peut recueillir.

Borax prismatique, $NaO,BoO^3 + 10HO$.

Propriétés. — Gros cristaux transparents du système monoclinique. Densité : 1,757 (Watson), 1,74 (Payen), 1,7156 à 17 degrés (Stolba), 1,711 à 20 degrés (Favre et Valson). Ils décrépitent quand on les chauffe brusquement.

Ils s'effleurissent superficiellement à l'air sec en devenant opaques. Ils perdent leur eau en se boursouflant plus considérablement que les cristaux octaédriques. La masse spongieuse ainsi obtenue porte le nom de *borax calciné;* au rouge, elle fond en un verre transparent.

On a donné plus haut, d'après Poggiale, le tableau de solubilité du borax prismatique dans l'eau (voy. p. 150).

Les dissolutions sursaturées qui ont abandonné spontanément des cristaux de borax octaédrique, restent sursaturées de borax prismatique si on les conserve à l'abri de l'air; le contact d'une parcelle d'un cristal prismatique y détermine une cristallisation nouvelle de l'hydrate à 10 HO (Gernez).

Le borax prismatique n'apparaît que dans les dissolutions refroidies au-dessous de + 56 degrés, température qui représente la limite supérieure d'existence de cet hydrate.

Le borax prismatique, broyé avec du sel ammoniac, dégage du sel ammoniac, par suite de la dissociation qu'il éprouve, quand il fond dans son eau mère, en acide borique et alcali libre (voy. p. 151 et 152).

Préparation. — Le borax prismatique s'obtient facilement dans le raffinage du borax brut. On opère comme on l'a indiqué plus haut (p. 154) pour le borax octaédrique, mais en ayant soin de ne pas dépasser une concentration correspondant à 22 degrés Baumé. On laisse refroidir la dissolution dans le cristallisoir profond, muni de son couvercle, jusqu'à 27 ou 28 degrés centésimaux, ce qui exige de seize à dix-huit jours, suivant la température extérieure. On soutire l'eau mère, puis on détache les cristaux avec un ciseau. Après les avoir desséchés par l'exposition libre, on les trie et on les emballe dans des caisses (Payen).

TÉTRABORATE DE SOUDE.

$$NaO,4BoO^3 + 10HO.$$

Ce sel est en croûtes cristallines d'un blanc laiteux. Il est soluble dans 5 à 6 parties d'eau froide. Il est sans action sur le tournesol et le curcuma. Les acides minéraux en séparent de l'acide borique. Il se boursoufle moins que le borax sous l'action de la chaleur.

Bollay l'a obtenu en mélangeant des dissolutions de borax et de sel ammoniac à équivalents égaux, et faisant bouillir la liqueur jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque. Une évaporation lente donne des cristaux de tétraborate.

HEXABORATE DE SOUDE.

$$NaO,6BaO^3.$$

Tunnermann a obtenu ce composé sous forme de tables, renfermant 30 pour 100 d'eau de cristallisation, en ajoutant de l'acide borique à une dissolution aqueuse de borax, jusqu'à ce qu'elle ne rougisse plus le papier de curcuma, et évaporant la liqueur jusqu'à cristallisation.

L'hexaborate de soude possède une saveur fraîche rappelant celle du salpêtre. Il est neutre. Sous l'action de la chaleur, il bouillonne en perdant son eau de cristallisation ainsi qu'un peu d'acide borique, puis fond en un verre limpide.

Laurent, en versant 2 équivalents d'acide sulfurique dans une dissolution aqueuse de 3 équivalents de borax, a constaté que la liqueur devient neutre. Ce phénomène montre qu'elle renferme de l'hexaborate de soude, comme l'indique l'équation suivante :

$$3(NaO,2BoO^3) + 2SO^3 = NaO,6BoO^3 + 2(NaO,SO^3).$$

En versant dans la liqueur un troisième équivalent d'acide, elle colore le tournesol en rouge vineux, et dès que la proportion d'acide employé dépasse 3 équivalents, le tournesol prend la teinte pelure d'oignon caractéristique des acides forts.

PHOSPHOBORATE DE SOUDE.

$2NaO,PhO^5,BoO^3$.

Quand on fond de l'acide borique avec du pyrophosphate de soude, on constate, en reprenant par l'eau le produit de la réaction, qu'il s'est formé du phosphate de soude.

M. Prinvault admet que, dans cette transformation, il se forme un phosphoborate ayant la composition représentée par la formule $2NaO,PHO^5,BoO^3$. De fait, l'expérience prouve que 1 équivalent d'acide borique agit sur 1 équivalent de pyrophosphate. Le phosphoborate formé est décomposé par l'eau et l'alcool en acide borique et orthophosphate.

CARBONATES DE SOUDE.

On a décrit :

Le carbonate neutre............	NaO,CO^2.
Le carbonate quatre-tiers........	$3NaO,4CO^2,5HO$.
Le sesquicarbonate.............	$2NaO,3CO^2,3HO$.
Le bicarbonate................	$NaO,HO,2CO^2$.
Le carbonate sodico-potassique..	NaO,KO,CO^2+6HO.

CARBONATE NEUTRE.

NaO,CO^2.

Propriétés.

Le carbonate de soude pur, obtenu par la calcination des cristaux d'hydrate, est une poudre blanche. Densité: 2,6459 à 20 degrés (Favre et Valson), 2,6459 (Karsten), 2,509 (Filhol); d'après Quincke, elle est égale à 2,509 à zéro, et à 2,041 au point de fusion du sel.

Le carbonate de soude fond au rouge à une température un peu inférieure au carbonate de potasse. Jacquelaiu a constaté que le carbonate en fusion perd de l'acide carbonique, et que la fusion dans un courant de ce gaz ne préserve pas le carbonate d'une perte plus forte en acide carbonique. D'après la moyenne des expériences de Jacquelain, cette perte atteindrait 2,17 pour 100 du poids du sel.

Les déterminations de Scheerer indiquent une perte de 1,34 à 1,38 pour 100

pour le sel chauffé au rouge clair dans un creuset de platine couvert. Au rouge moyen, le sel reprend 0,54 pour 100 d'acide carbonique.

M. Mallard, en chauffant dans un creuset de platine fermé, à des sources de chaleurs diverses, 4 grammes de carbonate calciné sans fusion, a constaté les pertes suivantes :

Au bec Bunsen, après	10 minutes.............	0gr,026
Au rouge blanc —	10.....................	0gr,051
— —	20.....................	0gr,063
— —	30.....................	0gr,069

La perte reste ensuite constante. Supposant que cette limite fixe pour chaque température provient de la tension de l'acide carbonique présent dans le creuset, M. Mallard a dirigé dans l'appareil, pendant la fusion, un courant d'air privé d'acide carbonique. Il a vu ainsi qu'au bec Bunsen la perte est identique avec celle qu'on observe en l'absence du courant d'air, ce qui semble indiquer que la tension de dissociation du carbonate est nulle à cette température. Au rouge blanc, au contraire, la perte croît d'une manière continue, et à peu près proportionnellement au temps, à raison de 0gr,015 par minute.

La vapeur d'eau dirigée sur le carbonate de soude chauffé au rouge, accélère considérablement sa dissociation par un mécanisme tout semblable, la tension de l'acide carbonique dans l'atmosphère artificielle ainsi maintenue autour du carbonate étant constamment nulle. La chaleur d'hydratation de la soude formée agit dans le même sens et concourt à la décomposition.

Le carbonate de soude anhydre est très soluble dans l'eau. Le tableau suivant représente sa solubilité aux diverses températures, d'après Poggiale et Lœwel:

Températures.	Carbonate de soude anhydre dissous dans 100 parties d'eau. (Poggiale.)	(Lœwel.)
0°	7,08	6,97
10°	16,66	12,06
15°	»	16,20
20°	25,83	21,71
25°	30,83	28,50
30°	35,90	37,24
38°	»	51,67
104°	48,50	45,47

Le carbonate de soude présente un maximum de solubilité vers + 36 degrés. La dissolution saturée dépose vers 104 degrés, au moment d'entrer en ébullition, une quantité notable de sel monohydraté $NaO,CO^2 + HO$ (Lœwel).

La dissolution saturée à l'ébullition se recouvre, par le refroidissement, dans une capsule, d'une croûte saline opaque. Cette pellicule ne se forme plus, si on laisse la dissolution dans le ballon où on l'a préparée, jusqu'à ce que sa température soit descendue à environ 50 ou 55 degrés, et si on la verse seulement alors dans la capsule; vers 32°,5, on voit se déposer des cristaux de

l'hydrate à 10 HO, et cette cristallisation continue jusque vers 28 degrés (Lœwel).

Les dissolutions ne cristallisent plus de la même façon, si elles sont soumises au refroidissement dans un espace limité, où l'air ne peut se renouveler que difficilement à leur surface, comme il arrive lorsqu'on recouvre la capsule d'une cloche de verre. Dans ces conditions, la liqueur est restée jusqu'à 12 degrés sans cristalliser, puis elle s'est subitement prise en une masse de cristaux à 10 HO. Dès qu'on soulève la cloche, le contact de l'air atmosphérique fait cesser immédiatement la sursaturation (Lœwel).

Si au lieu de placer les dissolutions sous une cloche, pendant qu'elles sont encore très chaudes, on ne les y met que lorsqu'elles sont refroidies vers + 35 à + 36 degrés, après les avoir décantées dans une capsule, on obtient du jour au lendemain des cristaux de sel à 7 HO (modification *b*) si la température de l'air ambiant est entre 16 et 24 degrés. Aux températures inférieures, c'est généralement le sel à 10 HO qui se dépose (Lœwel).

Les dissolutions sursaturées de carbonate de soude, renfermées dans des tubes scellés ou dans des fioles bouchées, ne déposent pas spontanément des cristaux par un abaissement convenable de température, comme cela arrive avec les dissolutions sursaturées de sulfate de soude. Elles restent à l'état de sursaturation pendant un temps indéfini. Un refroidissement voisin de — 10 degrés détermine la cristallisation brusque des liqueurs, cristallisation qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur considérable. Le passage d'un courant électrique, capable de décomposer l'eau, ne fait pas cesser la sursaturation (Lœwel).

Quand la dissolution, saturée bouillante, se trouve en contact, après son refroidissement, avec un excès de sel non dissous, elle se prend du jour au lendemain en une masse de cristaux à 7 HO, si la température extérieure est inférieure à + 8 degrés. Lorsque la température ambiante se maintient entre 10 et 16 degrés, les dissolutions déposent ordinairement, au bout de quelques jours, sur la croûte saline précipitée par l'ébullition, une masse transparente de rhomboèdres à 7 HO (modification *a*). Aux températures inférieures à + 16 degrés, l'eau mère laisse déposer des tables carrées minces qui constituent la modification *b* de l'hydrate à 7 HO (Lœwel).

Une dissolution saturée de carbonate de soude bout à 104°,5 (Griffith), à 105 degrés (Mulder), à 106 degrés (Kremers), à 104°,6 (Legrand).

La table suivante, due à Gerlach, indique la teneur en carbonate de soude anhydre, et en hydrate à 10 HO, des dissolutions de densités diverses à 15 degrés :

DENSITÉ DES DISSOLUTIONS DE CARBONATE DE SOUDE, A 15 DEGRÉS, D'APRÈS GERLACH.

SEL dissous en centièmes.	DENSITÉS. Carbonate anhydre.	DENSITÉS. Carbonate hydraté à 1040.	SEL dissous en centièmes.	DENSITÉS. — Carbonate hydraté à 1040.	SEL dissous en centièmes.	DENSITÉS. — Carbonate hydraté à 1040.
1	1,0105	1,004	16	1,062	31	1,123
2	1,0210	1,008	17	1,066	32	1,126
3	1,0315	1,012	18	1,070	33	1,130
4	1,0420	1,016	19	1,074	34	1,135
5	1,0525	1,020	20	1,078	35	1,139
6	1,0631	1,023	21	1,082	36	1,143
7	1,0737	1,027	22	1,086	37	1,147
8	1.0843	1,031	23	1,090	38	1,150
9	1,0950	1,035	24	1,094	»	»
10	1,1057	1,039	25	1,099	»	»
11	1,1165	1,043	26	1,103	»	»
12	1,1274	1,047	27	1,106	»	»
13	1,1384	1,050	28	1,110	»	»
14	1,1495	1,054	29	1,114	»	»
15	»	1,058	30	1,119	»	»

L'abaissement du point de congélation des dissolutions de carbonate de soude n'est pas proportionnel au poids de sel dissous. Le rapport $\frac{c}{\pi}$ est égal à 0,400, tant que la proportion de carbonate de soude dissous dans 100 grammes d'eau ne dépasse pas 3 grammes. Au delà, ce rapport décroît progressivement jusqu'à 0,350, terme qu'on atteint quand le poids de sel dissous devient égal à 8 grammes. Il est probable que ce rapport est encore décroissant pour des concentrations plus considérables (de Coppet).

La chaleur spécifique du carbonate de soude anhydre, rapportée à l'unité de poids, est égale à 0,273 (Regnault), 0,246 (Kopp). Ces nombres deviennent respectivement 13,0 et 14,4 quand on les rapporte à l'équivalent.

Marignac a trouvé pour les chaleurs spécifiques des dissolutions de carbonate de soude :

Formule.	Équivalents doublé.	Chaleurs spécifiques. 50 H^2O^2.	Chaleurs spécifiques. 100 H^2O^2.	Chaleurs spécifiques. 200 H^2O^2.	Chaleurs moléculaires. 50 H^2O^2.	Chaleurs moléculaires. 100 H^2O^2.	Chaleurs moléculaires. 200 H^2O^2.	Température.
—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na^2O^2,C^2O^4	106,1	0,9037	0,9409	0,9675	909	1793	3585	21°-26°
		0,9072	0,9435	0,9695	913	1798	3593	21°5-2°

La chaleur de dissolution de CO^2,NaO est égale à $+ 2^{cal},8$ (Berthelot, Thomsen).

Le carbonate de soude anhydre est insoluble dans l'alcool.

La chaleur de formation des carbonates de soude dissous a été mesurée par M. Berthelot. En faisant agir des solutions d'acide carbonique, contenant de $1^{gr},820$ à $1^{gr},250$ de CO^2 par litre, sur des solutions de soude caustique, il a trouvé :

CO^2 dissous + NaO (1 éq. = 2 lit.) dégage....... $+ 10^{Cal},25$
$2CO^2$ — + NaO.......................... $+ 11^{Cal},11$

La dissolution de CO^2 (22 grammes) dans l'eau dégageant $+ 2^{Cal},80$, il conviendrait d'ajouter ce nombre aux précédents si l'on opérait les réactions au moyen de l'acide gazeux.

Un excès d'acide carbonique dissous ou d'alcali libre est sans influence thermique. L'action de la dilution est insensible pour les liqueurs étendues. Avec le carbonate neutre dissous dans la proportion de 1 gramme pour 2 litres, l'addition de 5 volumes d'eau à la dissolution donne lieu à une absorption de $- 0^{Cal},09$. Il en résulte que le carbonate, bien qu'assez stable, renferme une dose sensible d'alcali libre, par suite d'une légère dissociation (Berthelot).

Chauffé au rouge blanc en présence du charbon, le carbonate de soude se décompose en sodium et acide carbonique.

Le soufre agit sur le carbonate de soude, vers 275 degrés, en formant du pentasulfure et de l'hyposulfite (Fordos et Gélis); à une température plus élevée, on obtient du trisulfure et du sulfate (Schöne).

Chauffé au rouge avec un grand excès de phosphore amorphe, le carbonate de soude se transforme en une masse noire qui est un mélange d'orthophosphate de soude tribasique et de charbon ; cette réaction est accompagnée d'un dégagement d'oxyde de carbone :

$$Ph + 3(NaO,CO^2) = 3NaO,PhO^5 + 2C + CO.$$

L'excès de phosphore est volatilisé. Si le mélange renferme plus de 1 équivalent de carbonate pour 6 équivalents de phosphore, une partie du sel reste inaltérée. La réaction commence à 220 degrés. Si l'on ne dépasse pas 240 degrés, on obtient une masse brune entièrement soluble, qui provient peut-être de la décomposition d'un phosphure de carbone formé au début de la réaction (Dragendorff).

Le sesquioxyde de fer, ainsi que l'oxyde magnétique, chauffés au rouge avec un mélange de carbonate de soude, en chassent l'acide carbonique (Schaffgotsch, Stromeyer). D'après Berthier, l'oxyde de fer magnétique, maintenu au rouge en présence du carbonate de soude, s'y combine en donnant une masse verte homogène.

E. Kopp, en calcinant au rouge vif, dans une cornue en grès vernissé, un mélange à équivalents égaux de carbonate de soude anhydre et de protosulfure de fer, a obtenu un culot fondu formé d'une masse homogène cassante, d'une couleur vert noirâtre, lorsque la cassure est fraîche, et d'une texture grenue. Cette masse devient rapidement noire à l'air, en absorbant de l'humidité, de l'acide carbonique et de l'oxygène. Au contact de l'eau, elle fournit une liqueur d'un brun noirâtre foncé, trouble et très caustique ; à la surface, le liquide

prend rapidement une teinte verte semblable à celle du manganate de potasse. Abandonnée au contact de l'air humide, elle se délite en augmentant de volume; en cet état, elle donne avec l'eau une lessive presque incolore de carbonate de soude renfermant un peu d'hyposulfite et de sulfure. Le résidu insoluble est une combinaison de fer, de soufre et de sodium, qui se grille facilement avec dégagement d'acide sulfureux. Ce résidu renferme, d'après les analyses de Kopp, la combinaison 2 FeS,NaS.

On peut représenter la réaction du carbonate de soude sur le sulfure de fer par l'équation

$$NaO,CO^2 + FeS = NaS + FeO,CO^2.$$

Le carbonate ferreux se décompose en acide carbonique et oxyde ferreux, et une partie de ce dernier passe à l'état d'oxyde ferroso-ferrique aux dépens de l'oxygène de l'acide carbonique, qui se réduit partiellement à l'état d'oxyde de carbone. De fait, les gaz qui se dégagent de la cornue renferment environ 3 volumes de CO^2 pour 1 volume de CO.

Enfin, une partie de sulfure de sodium formé réagit à son tour sur l'oxyde de fer pour produire du sulfure ferroso-sodique et de la soude caustique.

Préparation.

Le carbonate de soude provenait autrefois de l'évaporation spontanée, pendant les chaleurs de l'été, de l'eau de certains lacs d'Égypte, de Hongrie, du Thibet. On le désignait sous le nom de *natron* ou *trona* ou *urao*. C'était surtout du sesquicarbonate de soude ou du carbonate quatre-tiers sur lesquels on reviendra plus loin.

Aujourd'hui on obtient le carbonate de soude par un grand nombre de méthodes artificielles, dont les plus connues sont les procédés Leblanc, Solvay, Kopp, etc. Nous allons exposer les principes de ces diverses méthodes, renvoyant pour les détails de la pratique industrielle à l'excellent ouvrage de M. Soret (*Encyclopédie chimique*, t. V, 1er fascicule).

La préparation de la soude naturelle, par incinération des varechs, fucus, etc., dans des fosses, est aussi aujourd'hui à peu près abandonnée. Il est donc inutile d'y insister.

Les méthodes de fabrication de la soude artificielle peuvent se diviser en quatre grands groupes :

1° Traitement du sel marin, après transformation préalable en sulfate ;

2° Traitement direct du sel marin par l'ammoniaque et l'acide carbonique sans passer par le sulfate ;

3° Traitement de la cryolithe ;

4° Traitements divers basés sur l'emploi du nitrate de soude, des feldspaths, etc.

I. — *Méthodes basées sur l'emploi du sulfate de soude.*

1° *Procédé Leblanc.* — On sait que cette méthode consiste à calciner dans un four à réverbère un mélange de :

Sulfate de soude...............	100
Calcaire.......................	100
Houille........................	45 à 75

D'après la première théorie proposée par Dumas, il y aurait formation d'oxysulfure de calcium CaO,2CaS, et le cycle de la réaction serait exprimé par les trois équations suivantes :

$$NaO,SO^3 + CaO,CO^2 = CaO,SO^3 + NaO,CO^2.$$
$$CaO,SO^3 + 4\,C = CaS + 4\,CO.$$
$$2\,CaS + CaO = CaO,2\,CaS.$$

Cet oxysulfure hypothétique n'a jamais pu être isolé. Dubrunfaut reconnut le premier que le sulfure de calcium CaS est insoluble et représenta la réaction de la façon suivante :

$$NaOSO^3 + CaO,CO^2 + 4\,C = NaO,CO^2 + CaS + 4\,CO.$$

De son côté M. Scheurer-Kestner montra que la solubilité de CaS est $\frac{1}{12500}$ à 12°,6.

Kolb établit l'absence d'oxysulfure dans les résidus. D'après lui, l'action du charbon se partage entre la craie et le sulfate de soude d'après les deux équations suivantes :

$$NaO,SO^3 + 2\,C = NaS + 2\,CO^2.$$
$$CaO,CO^2 + 2\,C = CaO + 2\,CO.$$

Le sulfure de sodium et la chaux réagissent ensuite en présence de l'acide carbonique des gaz du foyer pour former du carbonate de soude et du sulfure de calcium :

$$NaS + CaO + CO^2 (\textit{en excès}) = NaO,CO^2 + CaS.$$

Ces assertions ont été contredites par M. Scheurer-Kestner. D'après ce savant, le carbonate de chaux n'est pas décomposé par le charbon à la température des fours à soude. En chauffant en vase clos un mélange de sulfure de sodium et de carbonate de chaux, on obtient du carbonate de soude, ce qui démontre que l'acide carbonique ne provient pas d'un source extérieure. Quand, dans les expériences en vase clos, on remplace le calcaire par la chaux, on obtient encore du carbonate de soude parfaitement neutre ; ce phénomène est dû à l'absorption par la chaux de l'acide carbonique provenant de la réduction du sulfate par le charbon. En résumé, c'est le sulfure de sodium provenant de la

réduction du sulfate qui forme, avec le carbonate de chaux, du sulfure de calcium et du carbonate de chaux. La chaux caustique ne décompose pas le sulfure de sodium, fait qui explique l'emploi d'un excès de calcaire dans les dosages industriels.

La réaction s'accomplit, en définitive, d'après l'équation suivante, qui exige pour 100 parties de sodium, 98,5 de carbonate de chaux et 16,8 de carbone pur :

$$5(NaO,SO^3) + 10C = 5NaS + 10CO^2.$$
$$5NaS + 7(CaO,CO^2) = 5(NaO,CO^2) + 5CaS + 2CaO + 2CO^2.$$

Enfin, ce n'est qu'à la fin de l'opération, quand la température s'élève et que le dégagement d'oxyde de carbone se ralentit, que la réaction du charbon sur le calcaire donne naissance aux flammèches d'oxyde de carbone :

$$CaO,CO^2 + C = CaO + 2CO.$$

2° *Décomposition du sulfate de soude par l'oxyde de fer et le charbon.* — C'est le procédé proposé par Malherbe en 1775, et que Kopp a perfectionné en 1854.

On fond au four à réverbère 160 kilogrammes de sulfate de soude, 80 d'oxyde de fer et 55 à 65 de houille. Il se forme ainsi une masse formée de sulfure de fer et de sulfure de sodium qui se délite sous l'action de l'acide carbonique et de l'humidité. La dissolution de la matière carbonatée donne une lessive de soude et un résidu renfermant du sulfure de fer mêlé au composé $Fe^2Na^2S^3$. Le grillage de ce résidu fournit de l'acide sulfureux et un mélange d'oxyde de fer et de sulfate de soude.

3° Clemm a proposé de chauffer le sulfate de soude dans des fours avec un mélange de magnésie et de charbon. Le produit, formé de sulfure de sodium et de magnésie, est carbonaté, puis chauffé à 260 degrés, de façon à dissocier le bicarbonate de magnésie, dont l'acide carbonique se dégage en décomposant le sulfure de sodium humide et le transformant en carbonate de soude.

Ce procédé n'a pu recevoir d'applications, pas plus que ceux qui reposent sur la décomposition du sulfure par l'acide carbonique ou par les carbonates métalli ues, en présence de l'eau.

II. — *Procédés basés sur le traitement du sel marin sans transformation préalable en sulfate de soude.*

1° *Procédé à l'ammoniaque.* — Découvert par Schlœsing et Rolland, ce procédé n'a été mis en exploitation que depuis les travaux de Solvay. Voici le principe de la méthode :

Une dissolution de bicarbonate d'ammoniaque donne, par double décomposition avec le sel marin, du bicarbonate de soude qui se précipite par suite de sa faible solubilité, et du chlorhydrate d'ammoniaque qui reste dissous. Le bicarbonate sodique, convenablement lavé, se transforme par la calcination en

carbonate neutre. L'acide carbonique dégagé sert à la saturation d'une nouvelle quantité d'ammoniaque. Les eaux mères ammoniacales, soumises à l'ébullition avec la chaux, laissent dégager toute leur ammoniaque qu'on condense dans une dissolution de sel marin.

Weldon a proposé de remplacer le bicarbonate d'ammoniaque par le bicarbonate de magnésie.

2° *Décomposition du sel marin par la silice ou l'alumine.* — Ce procédé, préconisé à plusieurs reprises, consiste à faire passer un courant de vapeur d'eau sur un mélange de sel marin et de silice. Il se forme du silicate de soude et il se dégage de l'acide chlorhydrique :

$$SiO^2 + NaCl + HO = NaO,SiO^2 + HCl.$$

Gossage proposait de dissoudre le silicate formé et de faire passer dans la solution un courant d'acide carbonique :

$$NaO,SiO^2 + CO^2 + HO = NaO,CO^2 + SiO^2,HO.$$

La réaction de la vapeur d'eau sur le mélange d'alumine et de chlorure de sodium est parallèle à la précédente. On obtient de l'aluminate de soude et de l'acide chlorhydrique :

$$Al^2O^3 + NaCl + HO = NaO,Al^2O^3 + HCl.$$

La transformation ne s'accomplit qu'au rouge blanc. L'aluminate de soude dissous est transformé en carbonate par l'acide carbonique.

Haryreaves et Robinson ont proposé de traiter dans le même but un mélange d'oxyde de chrome et de chlorure de sodium par la vapeur d'eau et l'air atmosphérique. Il se forme ainsi un chromate alcalin, que le charbon réduit en sesquioxyde de chrome et carbonate de soude.

3° *Décomposition du sel marin par l'acide hydrofluosilicique.* — Le chlorure de sodium, dissous dans un excès d'acide fluosilicique étendu, donne un précipité gélatineux de fluosilicate de soude que la calcination décompose en fluorure de sodium et fluorure de silicium. Le fluorure de sodium, soumis à l'ébullition en présence du carbonate de chaux, se transforme en carbonate de soude. Ce procédé n'est pas susceptible d'application pratique.

III. — *Fabrication de la soude à l'aide de la cryolithe.*

1° La cryolithe finement broyée est calcinée au rouge obscur avec les 2/3 de son poids de carbonate de chaux. Il se produit de l'aluminate de soude et du fluorure de calcium, en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique :

$$Al^2Fl^3,3NaFl + 6CaO,CO^2 = 6CaFl + 3NaO,Al^2O^3 = 6CO^2.$$

La masse, légèrement frittée, est lessivée méthodiquement; on obtient ainsi une liqueur brune renfermant l'aluminate de soude, qu'on décompose par l'acide carbonique :

$$Al^2O^3,3NaO + 3CO^2 = Al^2O^3 + 3NaCO^3.$$

On laisse reposer le liquide après le passage du gaz et l'on sépare par décantation la liqueur éclaircie du dépôt d'albumine.

2° On peut également décomposer la cryolithe par l'ébullition avec un lait de chaux, mais cette opération réussit moins bien que le traitement par la voie sèche.

IV. — *Préparation du carbonate de soude à l'aide du nitrate de soude.*

Le nitrate de soude est le seul minerai de soude dont on ait essayé la transformation en carbonate, concurremment avec le chlorure de sodium ou le sulfate de soude.

Les procédés qui consistent à décomposer l'azotate de soude par le charbon, par la silice, par le peroxyde de manganèse, n'offrent qu'un intérêt théorique. Il n'en est plus de même de la décomposition de l'azotate de soude par le carbonate de potasse. On sait, en effet, qu'on transforme en azotate de potasse une partie de l'azotate de soude provenant des nitrières du Chili. Le carbonate de soude obtenu ainsi, comme produit accessoire de fabrication du salpêtre, est très pur et d'un degré élevé.

HYDRATES DU CARBONATE DE SOUDE.

Le carbonate forme avec l'eau les hydrates suivants :

$NaO,CO^2 + HO.$
$NaO,CO^2 + 3HO.$
$NaO,CO^2 + 5HO.$
$NaO,CO^2 + 6HO.$
$NaO,CO^2 + 7HO$ (modifications α et β).
$NaO,CO^2 + 10HO.$
$NaO,CO^2 + 15HO.$

Hydrate, $NaOCO^2 + HO$.

Propriétés. — Cet hydrate existe dans la nature. C'est la *thermonatrite;* densité : 1,5 à 1,6; dureté : 1 à 1,5.

Il cristallise en prismes ou en tables du système rhombique (Marignac).

Il ne subit pas la fusion aqueuse, et perd son eau de cristallisation entre 87 et 100 degrés en se transformant en une poudre fine.

D'après les recherches de Lœwel, cet hydrate présenterait un maximum de solubilité fort différent de l'hydrate à 10 HO. On verra plus loin que le maximum de solubilité de celui-ci paraît placé vers 38 degrés. Mais, quand on fait bouillir pendant quelque temps une dissolution saturée de carbonate de soude à la température de 104 degrés, elle dépose, à mesure qu'elle se concentre, des cristaux de monohydrate. En laissant refroidir cette dissolution à l'abri de l'air, une partie de ce dépôt se redissout progressivement. Une dissolution ainsi refroidie jusqu'à 15 ou 20 degrés, contient, sur 100 parties d'eau, 52,41 parties de carbonate anhydre ou 1290 parties d'hydrate à 10 HO, c'est-à-dire une proportion supérieure à celle que renferme une dissolution saturée à 38 degrés. Aux températures inférieures à 65 degrés, le sel monohydraté devient opaque et la dissolution dépose des cristaux de l'hydrate à 7 HO*a*, ou du sel à 7 HO*b*, ou du sel à 10 HO, qui possèdent tous des solubilités différentes, et dont la solubilité va en augmentant de zéro à 30 degrés.

Préparation. — Cet hydrate se sépare quand on porte à l'ébullition les dissolutions concentrées de carbonate de soude. Voici comment Lœwel recommande d'opérer :

On fait dissoudre à l'ébullition 6 à 7 parties de cristaux à 10 HO avec 1 partie d'eau. On en remplit à moitié des fioles qu'on chauffe à la lampe, de façon à maintenir la dissolution bouillante. Il s'y produit de violents soubresauts qui amènent parfois des projections. Bientôt on voit se déposer des paillettes de monohydrate qui finissent par former une croûte saline. Au contact de l'air, celle-ci s'échauffe considérablement en se desséchant et s'effleurissant à sa surface, par suite de la formation d'hydrates plus avancés. On évite en grande partie ce phénomène en remplaçant l'eau mère adhérente par de l'alcool. On obtient ainsi une masse saline renfermant 16 à 17 pour 100 d'eau. Ces croûtes, abandonnées sur une cloche en présence de chlorure de calcium, perdent encore 2 ou 3 pour 100 d'eau. En grattant le sel effleuri de la surface, on remarque, à l'intérieur des croûtes, des facettes brillantes formées par un agrégat de cristaux de sel monohydraté inaltéré.

Haidinger a obtenu cet hydrate cristallisé en tables, en refroidissant une dissolution saturée, à une température comprise entre 25 et 37 degrés. Schindler l'a vu se former dans les dissolutions maintenues entre 75 et 85 degrés, et Marignac l'a obtenu dans des conditions analogues (vers 80 degrés).

Les cristaux de monohydrate se déposent quand on maintient quelque temps l'hydrate à 10 HO en fusion aqueuse (Haidinger).

Marignac les a vus se former pendant l'évaporation à chaud d'une dissolution renfermant du sel marin et du carbonate de potasse, ou bien en abandonnant dans le vide une dissolution aqueuse de carbonates de soude et de potasse à équivalents égaux.

Enfin, c'est encore le carbonate monohydraté qui prend naissance quand on laisse s'effleurir dans l'air sec, à une température de 37°,5, les hydrates plus avancés (Schindler).

Hydrate, $NaO, CO^2 + 3 HO$.

Sel efflorescent qui se forme dans les lits desséchés des torrents des Cordillères. Il perd 1 équivalent d'eau quand on l'expose à l'air (Schickendantz).

Hydrate, $NaO, CO^2 + 5 HO$.

Cet hydrate prend naissance quand on laisse s'effleurir à l'air, à une température de 12°,5, les cristaux à 10 équivalents d'eau.

Berzelius l'a obtenu en faisant fondre le sel à 10 HO, et décantant le liquide dans une capsule maintenue à une température supérieure à 33 degrés.

Persoz a observé sa formation accidentelle dans la fabrique de Buxviller; l'échantillon recueilli était cristallisé en octaèdres transparents, légèrement effleuris.

Hydrate, $NaO, CO^2 + 6 HO$.

Mitscherlich l'a obtenu à l'état cristallisé en faisant évaporer à l'air une dissolution de monosulfure de sodium. Il se dépose abondamment quand on mêle des dissolutions aqueuses de sel marin et de carbonate de potasse.

Hydrate, $NaO, CO^2 + 7 HO$.

Quand les dissolutions de carbonate de soude, saturées de sel à l'ébullition, se trouvent en contact, après leur refroidissement en vase clos, avec un excès de sel non dissous, elles se prennent du jour au lendemain, aux températures inférieures à + 8 degrés, en une masse feuilletée de lamelles d'un hydrate à 7 HO.

Si la température ambiante se maintient entre + 10 et + 16 degrés, les dissolutions déposent sur la croûte saline précipitée par l'ébullition, une masse cristalline, limpide, formée de rhomboèdres agglomérés. Si la température s'abaisse au-dessous de 10 degrés, les cristaux déposés perdent subitement leur transparence, et il se dépose en abondance des tables identiques à celles qu'on avait obtenues en refroidissant la dissolution bouillante au-dessous de 8 degrés.

D'après Lœwel, ces hydrates renferment tous les deux 7 équivalents d'eau de cristallisation. Le sel en rhomboèdres représente la modification *a*; le sel cristallisé en tables constitue la modification *b*.

Lœwel s'est attaché à mesurer avec beaucoup de soin la solubilité de chacune de ces modifications ainsi que celle de l'hydrate à 10 HO. Il a reconnu ainsi que ces hydrates divers ont des solubilités très différentes, inférieures à celles du carbonate monohydraté. Il en résulte que le carbonate de soude possède au moins quatre solubilités différentes, selon la constitution moléculaire et l'état d'hydratation sous lequel il se trouve.

Nous renverrons pour le détail des expériences au mémoire de l'auteur, nous bornant à transcrire ici le tableau qui indique la richesse des dissolutions saturées de sel à 10 HO, de sel à 7 HO*b*, de sel à 7 HO*a*, aux diverses températures (1).

Température.	La dissolution saturée de sel $NaO,CO^2 + 10\,HO$ contient :		La dissolution saturée de sel $NaO,CO^2 + 7\,HOb$ contient :			La dissolution saturée de sel $NaO,CO^2 + 7\,HOa$ contient :		
	Sel anhydre dissous par 100 parties d'eau.	Sel cristallisé à 10 HO dissous par 100 parties d'eau.	Sel anhydre dissous par 100 parties d'eau.	Sel cristallisé à 7 HO*b*, dissous par 100 litres d'eau.	Sel cristallisé à 10 HO, dissous par 100 parties d'eau.	Sel anhydre dissous par 100 parties d'eau.	Sel cristallisé à 7 HO*a*, dissous par 100 parties d'eau.	Sel cristallisé à 10 HO, dissous par 100 parties d'eau.
0°	6,97	21,33	20,39	58,93	84,28	31,93	112,94	188,37
10°	12,06	49,94	26,33	83,94	128,57	37,85	150,77	286,13
	16,20	63,20	29,58	100,00	160,51	41,55	179,90	381,29
20°	21,71	92,82	38,55	122,25	210,58	45,79	220,20	576,74
25°	28,50	149,13	38,07	152,36	290,91	»	»	»
30°	37,24	273,64	43,45	196,93	447,93	»	»	»
38°	51,67	1142,17	»	»	»	»	»	»
104°	45,47	539,63	»	»	»	»	»	»

Modification a. — Ce sel cristallise en rhomboèdres transparents, qui deviennent rapidement opaques en s'échauffant sensiblement par suite d'une absorption de l'eau mère. Dans cet état, ils renferment 57,7 à 59 pour 100 d'eau.

Il est très soluble, comme on peut le voir d'après le tableau ci-dessus.

A 21 ou 22 degrés, il se redissout totalement par l'agitation dans la liqueur où il a pris naissance; mais, dès qu'il a perdu sa transparence, et que son eau mère a déposé sur lui du sel en tables *b*, il ne peut plus s'y redissoudre totalement, même à 30 degrés. Sa constitution moléculaire et ses propriétés chimiques sont modifiées; il a passé à l'état de sel *b* dont il possède la solubilité. La liqueur saturée par redissolution des deux sels à 25 ou 30 degrés, a la même richesse que si elle n'avait dissous que des cristaux de sel *b* aux mêmes températures.

Il arrive parfois que, dans les fioles où la quantité de sel déposé pendant l'ébullition est assez considérable, les dissolutions restent pendant huit à quinze jours sans cristalliser du sel *a*, aux températures comprises entre 10 et 16 degrés. Il arrive même que cette cristallisation ne se produit pas; on n'obtient alors que du sel à 7 HO*b*.

Lœwel a obtenu quelquefois des cristallisations de sel *a* aux températures de 8, 7 et même 6 degrés, sans formation immédiate de sel *b*.

La transformation du sel *a* en sel *b* s'accomplit également à des températures variables. Elle s'est produite une fois à 23 degrés après deux mois, dans cer-

(1) *Annales de chim. et phys.* [3], t. XXXIII, p. 382.

tains cas à 14, 12, 10 degrés, plus généralement à 8, 7, 6, 5, 4 degrés. Il arrive même quelquefois que l'eau mère, surnageant le sel *a*, ne donne pas de sel *b* en tables, mais se prend en masse de sel à 10 HO en lamelles.

Quand on débouche une fiole renfermant une cristallisation de sel *a*, l'eau mère se prend bientôt en masse de sel à 10 HO, et le sel *a* devient blanc et opaque. En versant rapidement l'eau mère de la fiole dans une capsule, elle s'y prend immédiatement en un magma de sel à 10 HO. Si on laisse égoutter le sel *a* dans la fiole renversée, il reste transparent; mais il devient opaque en s'échauffant, dès qu'on le mêle avec de l'eau froide, ou qu'on le touche avec une baguette de verre ou de métal, ou qu'on le laisse quelque temps en contact avec l'air atmosphérique.

Voici par quel artifice Lœwel a pu obtenir des cristaux du sel *a* purs pour l'analyse :

On remplit des fioles, au tiers de leur capacité, avec une dissolution saturée bouillante de carbonate de soude qu'on y maintient quelque temps en ébullition, jusqu'à ce qu'il s'y soit formé un dépôt de sel monohydraté. On les ôte du feu et on les bouche avec des bouchons traversés par deux tubes recourbés. Quand, dans chaque fiole, refroidie à 10 ou 15 degrés, il s'est formé une cristallisation de sel *a*, on y fait entrer par aspiration de l'alcool préalablement chauffé à 40 ou 45 degrés, on en remplit toute la capacité de la fiole et on la ferme avec un bouchon ordinaire. On abandonne les fioles dans une chambre dont la température est maintenue entre 16 et 22 degrés. La masse de sel *a* augmente peu à peu. Au bout de six à dix jours, la couche peu épaisse d'eau mère se prend en tables de sel *b*, et le sel *a* perd sa transparence. Mais, si au bout de quatre à cinq jours, on prend la précaution de coucher les fioles sur le côté, l'eau mère s'écoule vers la partie latérale de la panse, et les cristaux de sel *a*, n'ayant plus de contact direct qu'avec l'alcool, peuvent rester parfaitement transparents. On vide les fioles, on les brise, et l'on presse immédiatement les cristaux de sel *a* entre des doubles de papier Joseph. La formule du sel ainsi obtenu correspond à celle d'un hydrate à 7 HO.

Modification b. — Ce sel a été découvert par Thomsen qui lui attribuait 8 équivalents d'eau de cristallisation. Il l'avait obtenu en laissant refroidir le sel à 10 équivalents d'eau liquéfié par la chaleur, ou une dissolution de ce sel saturée à chaud.

Sa forme cristalline a été déterminée par Rammelsberg et Marignac; ce sont des tables à quatre pans présentant un grand nombre de modifications sur leurs arêtes. Sa densité est 1,51. Il fond incomplètement dans son eau mère. Il est efflorescent, et se transforme en monohydrate à la température de 30 degrés.

Le passage du sel *b* de l'état dissous à l'état solide, dégage une certaine quantité de chaleur. Ainsi, dans une expérience où de petites aiguilles avaient commencé à se déposer à $+20°,5$, le thermomètre a monté en quelques minutes à 22°,5 et il s'est maintenu pendant une demi-heure entre 22°,5 et 21°,5 avant de se refroidir progressivement jusqu'à 4°,5, température de l'air ambiant (Lœwel).

Quand on débouche une fiole contenant des cristaux de sel *b* et que l'on verse

l'eau mère dans une capsule, elle se prend en masse de sel à 10 HO. Par l'effet du contact de l'air ou des autres corps, le sel *b* perd sa transparence, devient opalin et s'échauffe légèrement.

On a vu plus haut que le sel *b* se dépose dans les solutions saturées bouillantes de carbonate, renfermant un excès de sel non dissous, et refroidies à l'abri de l'air aux températures inférieures à + 10 degrés. Cette cristallisation du sel *b* s'accomplit fréquemment au-dessus du sel *a* qui perd alors sa transparence (voy. p. 168).

Lœwel a observé la formation du sel *b* dans des circonstances nombreuses :

1° En faisant dissoudre 4 à 5 parties de sel à 10 HO dans 1 partie d'eau chaude, versant la dissolution dans une capsule quand elle est refroidie à + 35 degrés, et recouvrant le tout d'une cloche de verre (la température ambiante étant comprise entre 16 et 34 degrés).

2° Par le refroidissement dans une capsule à l'air libre, quand la température de l'atmosphère est supérieure à + 25 degrés, d'une dissolution saturée bouillante.

3° Quand on liquéfie à l'ébullition, dans une fiole, les cristaux de 10 HO dans leur eau de cristallisation et qu'on refroidit la fiole bouchée au-dessous de + 10 degrés.

4° En plongeant dans un bain-marie, chauffé à 45 degrés, une fiole bouchée renfermant des cristaux à 10 HO. Ceux-ci se liquéfient partiellement; par refroidissement, on obtient des cristaux de sel *b*.

5° En déshydratant le carbonate à 150 degrés, puis l'introduisant, après pulvérisation, dans des fioles avec deux fois son poids d'eau bouillante. Le dépôt de sel indissous détermine la cristallisation du sel *b* aux températures comprises entre zéro et + 20 degrés.

6° En maintenant à la température de 36 degrés, jusqu'à ce que tout le sel soit dissous, des fioles bouchées où l'on a introduit 4, 5 ou 6 parties de cristaux à 10 HO avec 1 partie d'eau. Par refroidissement, entre 16 et 24 degrés, on obtient souvent des cristaux de sel *b*, et quelquefois du sel à 10 HO.

7° En chauffant à l'ébullition des dissolutions de 4 à 5 parties de cristaux à 10 HO dans 1 partie d'eau et les laissant refroidir dans des fioles non bouchées, on obtient fréquemment, entre 18 et 25 degrés, au bout de douze à trente-six heures, de belles cristallisations de sel *b*. Dès que ces cristaux se sont déposés, il faut boucher les fioles afin d'éviter la formation de sel à 10 HO.

8° En faisant dissoudre 2, 3, 4, 5 parties de cristaux à 10 HO dans 1 partie d'eau et laissant refroidir la liqueur, dans des fioles recouvertes d'une capsule, jusqu'à une température de zéro à + 4 degrés, on observe, en ôtant les capsules pendant quelques minutes, la prise en masse de sel à 10 HO du contenu de la plupart des fioles. Mais, dans quelques fioles ainsi découvertes, une, deux ou trois fois, puis recouvertes de leurs capsules, il se forme lentement, à la température de zéro à + 3 degrés, de belles cristallisations de sel *b* en gros cristaux. Lœwel a observé parfois, dans ces conditions, la formation de cristaux volumineux de sel *a*.

9° Une dernière méthode a permis à Lœwel d'obtenir le sel *b* débarrassé de son eau mère et d'en déterminer l'eau de cristallisation :

On introduit dans une fiole 40 grammes de cristaux à 10 HO avec 8 à 10 grammes d'eau, on fait bouillir la dissolution et l'on bouche ensuite la fiole avec un bouchon traversé par deux petits tubes recourbés. On fait pénétrer dans la fiole, refroidie à 10 ou 15 degrés, de l'alcool à 36 chauffé vers 40 degrés, en volume double de celui de la dissolution, puis on bouche aussitôt la fiole avec un bouchon ordinaire.

L'alcool s'empare peu à peu de l'eau de la dissolution et détermine, à la surface de séparation des deux couches liquides, la formation de tables rectangulaires du sel *b* qui se propagent bientôt dans toute la dissolution. Quelquefois, cette cristallisation n'a pas lieu et, au bout de quelques jours, la dissolution se prend subitement en masse de sel en lamelles à 7 HO.

Hydrate, NaO, $CO^2 + 10\,HO$.

Cet hydrate cristallise dans le système clinorhombique en prismes rhomboïdaux ou en pyramides tronquées réunies par la base. Les faces habituelles sont : m, g^1, h^1, $b^{\frac{1}{2}}$ et a^1. Angle : $mm = 79°41'$; $b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}} = 76°28'$; $h^1a^1 = 121°8'$.

Densité : 1,423 (Haidinger) ; 1,4402 à 16 degrés (Stolba) ; 1,454 (Joule et Playfair) ; 1,456 à 19 degrés (Favre et Valson) ; 1,463 (Buignet) ; 1,475 (Schiff).

Il fond dans son eau de cristallisation à 32°,5 (Muller), à 34 degrés (Lœwel), à 34°,5 (Debray). La liquéfaction du sel n'est pas complète même à 38 degrés, température qui correspond au maximum de solubilité du sel ; il reste toujours une certaine quantité de sel indissous à l'état de monohydrate ; la liqueur obtenue ainsi par fusion aqueuse renferme plus de 10 HO ; pour 100 parties d'eau elle contient 51,67 parties de carbonate anhydre dissous (Lœwel).

Pendant tout le temps de la fusion, la tension de la vapeur de l'hydrate reste fixe (Debray). Le sel liquéfié se reprend en masse à 33°,5 (Schnidler).

L'hydrate, à 10 HO, s'effleurit rapidement à l'air ; à 12°,5, il se transforme en hydrate à 5 HO ; à 31 degrés en monohydrate (Schindler). Dans le vide sec il perd rapidement 9 équivalents d'eau.

La solubilité du sel à 10 HO varie avec la température. Elle présente un maximum de solubilité vers 34 degrés, d'après Lœwel. Ce savant a déterminé les solubilités de cet hydrate aux diverses températures (voy. p. 169).

Payen a obtenu des résultats un peu différents. Voici, d'après lui, les quantités de sel dissous à + 14 degrés, + 36 degrés et + 104 degrés.

Températures.	Poids du carbonate à 10 HO dissous dans 100 parties d'eau.	Poids de l'eau pour dissoudre 100 de cristaux.
+ 14°	604	167,5
+ 36°	833	12
+ 38°	1666	6
+ 104°	445	22,2

Quant au maximum de solubilité, il correspondrait non à 34 degrés, comme

l'a indiqué Lœwel, mais à 38 degrés; à cette température, 100 parties d'eau dissolvent 1700 parties de sel cristallisé et seulement 548 à 34 degrés.

La chaleur de dissolution de $NaO,CO^2 + 10HO$ est égale à — $8^{Cal},1$ (Thomsen). Il en résulte que la cristallisation du sel dissous doit dégager une quantité de chaleur égale et de signe contraire. Lœwel, ayant déterminé la formation des cristaux dans une dissolution concentrée, après l'avoir refroidie à 30 degrés, a vu cette température rester stationnaire pendant une heure, la température de l'air ambiant étant de 5 degrés.

En faisant dissoudre 40 parties de cristaux de soude dans 100 parties d'eau à 10°,7, Rüdorff a vu la température s'abaisser jusqu'à + 1°,6. Quand la température initiale de l'eau est à zéro, celle de la dissolution ne peut s'abaisser au-dessous de — 2 degrés, point de congélation de la dissolution saturée. On obtient encore une température de — 2 degrés à l'aide du mélange réfrigérant de 20 parties de cristaux de soude et de 100 parties de neige.

Le carbonate à 10HO est insoluble dans l'alcool. Il se dissout dans son poids de glycérine (98 parties de $NaO,CO^2,10HO$ dans 100 parties).

Hydrate, $NaO,CO^2 + 15HO$.

Jacquelain a obtenu cet hydrate en refroidissant à — 20 degrés une dissolution saturée de carbonate de soude.

Desséché dans le vide, il se transforme en monohydrate. D'après ce savant, quand on dirige, dans une solution de carbonate de soude, un courant d'acide carbonique en quantité suffisante pour produire une faible proportion de bicarbonate, une première cristallisation donne un dépôt de bicarbonate sodique, puis on obtient des cristaux de carbonate neutre à 9 équivalents d'eau (?).

CARBONATE QUATRE-TIERS.

$3NaO,4CO^2 + 5HO$.

Propriétés. — La composition de ce sel a été établie par M. P. Demondésir. Le produit artificiel présente toutes les propriétés et la composition centésimale de l'*urao* et du *trona*. Il en possède la dureté et la forme cristalline. Obtenu par cristallisation très lente, il forme des masses radiées fibreuses semblables à celles de l'urao ou du trona. Il ne s'effleurit pas à l'air.

Dans l'eau pure, ce sel n'est stable qu'au-dessus de 25 degrés et en présence d'un grand excès de carbonate neutre.

Il est très stable dans les dissolutions saturées de sel marin où il est peu soluble, même à chaud, et il ne perd alors de l'acide carbonique à l'ébullition qu'avec une extrême lenteur.

Préparation. — On l'obtient facilement en faisant bouillir avec de l'eau le mélange de chlorure de sodium et de carbonate quatre-tiers obtenu par concen-

tration d'une liqueur renfermant un mélange de sel marin, de carbonate et de bicarbonate de soude. On décante ; une grande partie du carbonate dissous se dépose presque immédiatement ; on sépare l'eau mère qui sert à de nouveaux épuisements. Le carbonate quatre-tiers, ainsi obtenu, est en aiguilles très fines, se feutrant facilement en masses qui ressemblent à la pâte à papier.

Pour préparer un produit très pur, M. Demondésir recommande de dissoudre 28 de sel marin et 28 de cristaux de soude dans 100 parties d'eau. Dans ce liquide, chauffé près de l'ébullition, on verse, par petites portions, 8 de bicarbonate et 27 de cristaux de soude, bien broyés ensemble. Après dissolution, on laisse refroidir lentement ; le carbonate quatre-tiers cristallise ; on l'essore rapidement, puis on en exprime l'eau mère aussi complètement que possible. Il est prudent de ne pas laisser la température descendre au-dessous de 20 degrés.

On peut montrer, en quelques instants, la combinaison du carbonate neutre et du bicarbonate de soude sans faire intervenir le sel marin. On mêle 100 parties de cristaux de soude écrasés, 20 d'eau et 20 de bicarbonate finement pulvérisé. On agite le tout dans un ballon sans dépasser la température de 20 degrés, de façon à obtenir une bouillie claire, très mobile. En chauffant doucement le ballon on voit, dès qu'on a dépassé 25 degrés, la combinaison s'accomplir entre le carbonate et le bicarbonate ; la matière se prend en une masse feutrée et l'on peut retourner le ballon.

SESQUICARBONATE DE SOUDE.

$2NaO,HO,3CO^2$.

Propriétés. — Le sesquicarbonate de soude est en petits cristaux inaltérables à l'air.

Il est plus soluble dans l'eau que le bicarbonate, moins soluble que le carbonate neutre. Le tableau suivant représente, d'après Poggiale, la solubilité du sesquicarbonate neutre :

Température.	Sesquicarbonate de soude dissous dans 100 parties d'eau.	
	Sel anhydre.	Sel cristallisé.
0°	12,63	16,60
10°	15,50	20,53
20°	18,30	24,55
30°	21,15	28,48
40°	23,95	32,51
50°	26,78	36,66
60°	29,68	40,97
70°	32,55	45,30
80°	35,80	50,32
90°	38,63	54,77
100°	41,59	59,48

Les dissolutions de sesquicarbonate donnent, par l'évaporation, un mélange

de carbonate et de bicarbonate. Elles ne troublent pas les liqueurs renfermant 1 partie de sulfate de magnésie dissous dans 10 parties d'eau.

Préparation. — 1° On obtient le sesquicarbonate de soude cristallisé en faisant bouillir, puis abandonnant au refroidissement, une dissolution de bicarbonate (Phillips, H. Rose).

2° Il se forme encore quand on évapore les dissolutions de bicarbonate dans le vide sec (Döbereiner).

3° Winckler l'a obtenu en ajoutant 1920 parties d'alcool à une dissolution de 100 parties de carbonate sec et de 150 parties de bicarbonate de soude dans 1920 parties d'eau, en ayant soin de ne pas mêler les deux couches : le sesquicarbonate cristallise en fines aiguilles à la surface de séparation des deux liquides. Il se dépose au fond du vase un mélange de carbonate et de bicarbonate cristallisés.

4° Quand on chauffe le bicarbonate de soude à 200 degrés, ou qu'on fait fondre 1 équivalent de carbonate de soude cristallisé avec 2 équivalents de bicarbonate et qu'on dessèche le mélange, on obtient une masse qui, abandonnée quelques semaines dans une cave, absorbe l'humidité atmosphérique en se transformant en un amas de cristaux brillants de sesquicarbonate (R. Hermann).

BICARBONATE DE SOUDE.

$NaO,HO,2CO^2$.

Propriétés. — Le bicarbonate de soude cristallise en prismes rectangulaires. Sa saveur est légèrement alcaline. Il colore en bleu le tournesol rougi et le bois de Fernambouc. Il est sans action sur le curcuma.

Sa densité est 2,163 (Bugnet) ; 2,2208 à 16 degrés (Stolba).

Il est beaucoup moins soluble dans l'eau que le carbonate neutre ; 100 parties d'eau froide en dissolvent 7,7 parties (H. Rose). Le tableau suivant représente sa solubilité d'après Poggiale et Dibbits :

TEMPÉRATURE.	D'APRÈS POGGIALE. BICARBONATE DE SOUDE dissous dans 100 parties d'eau.		D'APRÈS DIBBITS. BICARBONATE NaO,HO,CO^2 dissous dans 100 parties d'eau.
	Sel anhydre.	Sel cristallisé.	
0°	7,92	8,95	6,90
10°	8,88	10,04	8,15
20°	9,84	11,15	9,60
30°	10,80	12,24	11,10
40°	11,76	13,35	12,70
50°	12,72	14,45	14,45
60°	13,68	15,57	16,40
70°	14,64	16,69	»

D'après Anthon, 100 parties d'eau à 11°,25 dissolvent 8,27 de bicarbonate en donnant un liquide d'une densité de 1,0613. La densité de la dissolution saturée à 16 degrés est égale à 1,06904 (Stolba).

Le bicarbonate de soude est presque insoluble dans les dissolutions saturées de sel marin et de sulfate de soude (Balmain).

Le bicarbonate de soude s'altère à l'air humide, en devenant opaque et alcalin ; au bout d'un an, il est complètement transformé en sesquicarbonate. Arrosé d'eau, puis exposé à l'air, il perd son second équivalent d'acide carbonique, d'autant plus rapidement que la température ambiante est plus élevée, et finit par se dissoudre entièrement à l'état de carbonate neutre dans l'eau qui l'imprègne.

Les dissolutions renfermant 1 partie de bicarbonate pour 14 parties d'eau ne s'altèrent pas quand on les expose à l'air. Dans le vide, elles donnent d'abord un dégagement assez vif d'acide carbonique, qui se ralentit progressivement et s'arrête complètement quand la perte de gaz atteint 13,94 du poids initial du sel, ce qui correspond environ au quart de l'acide carbonique total.

En évaporant à sec, à deux reprises, une dissolution aqueuse de bicarbonate, sous une cloche remplie d'air, en présence d'acide sulfurique et de potasse, on obtient un résidu de carbonate neutre ne renfermant plus que des traces de bicarbonate.

Soumis à une ébullition prolongée, le bicarbonate dissous perd 20,46 pour 100 d'acide carbonique, sur les 52,2 pour 100 qu'il renferme normalement. On peut même atteindre la décomposition intégrale du bicarbonate (H. Rose).

M. Gautier a repris récemment l'étude de la dissociation du bicarbonate de soude à l'état solide et à l'état dissous. Voici les conclusions de son travail :

« Le bicarbonate sodique, parfaitement pur et sec, ne se décompose pas sensiblement dans le vide à 20-25 degrés, mais sa décomposition dans l'air sec est très rapide à 100 degrés, quoique les dernières portions de CO^2 et HO de constitution ne soient chassées que lentement vers 115. Toutefois, si l'on prolonge les expériences, la dissociation du bicarbonate sodique sec, dans le vide de 10 à 15 millimètres, devient sensible dès la température de 25 à 30 degrés, même lorsque le sel contient déjà une certaine proportion de carbonate neutre.

« Le bicarbonate de soude humide se décompose dans le vide entre 20 et 25 degrés, et sa décomposition est d'autant plus rapide que les quantités d'eau sont plus grande[illegible]n a dissous 5 grammes de bicarbonate de soude dans 20 grammes d'eau qu'on a saturés d'acide carbonique et mis à évaporer dans un vide partiel de 300 à 400 millimètres à la température de 26 degrés. Au bout de quatre jours le sel était sec. Il renfermait 81 pour 100 de carbonate neutre, ce qui correspond à une décomposition des quatre cinquièmes du sel primitif.

« On a pris, d'un autre côté, des cristaux de bicarbonate humides qui contenaient 8 pour 100 d'eau. On les a séchés dans un courant d'air à 36-40 degrés. Le sel séché donnait à l'analyse de 6 à 7 pour 100 de carbonate neutre, au lieu de 80 qui s'étaient formés avec 80 pour 100 d'eau. »

Une dissolution de carbonate neutre, renfermant un poids de sel tel que le volume de l'acide carbonique combiné à la soude, ramené à zéro et à 0m,760, représente exactement le volume de la dissolution, absorbe d'abord un volume égal

au sien de gaz carbonique pour passer à l'état de bicarbonate. En présence d'un excès d'acide carbonique, elle en dissout encore une nouvelle dose, proportionnelle à la pression et correspondant au coefficient de solubilité du gaz dans l'eau pure. Une dissolution de carbonate neutre dix fois plus concentrée se comporte de la même façon. Mais une dissolution renfermant 73gr,3 de carbonate neutre par litre, et qui donne une cristallisation de bicarbonate quand on la sature d'acide carbonique, absorbe plus de gaz que n'en absorberait son volume d'eau pure, bien que cette absorption soit inférieure à celle qu'exigerait la transformation complète du carbonate neutre en bicarbonate (L. Meyer).

Préparation. — 1° Ce sel s'obtient sur une vaste échelle dans la fabrication du carbonate de soude par le procédé à l'ammoniaque. C'est, en effet, du bicarbonate qui se précipite quand on traite une dissolution de chlorure de sodium par le bicarbonate d'ammoniaque.

2° On le prépare fréquemment, d'après les conseils de Berzelius, en saturant d'acide carbonique un mélange intime de 4 parties de carbonate de soude effleuri avec 1 partie de cristaux de soude préalablement broyés en poudre fine. Un lavage avec une petite quantité d'eau froide suffit pour éliminer les traces de carbonate neutre non transformé.

3° Dans l'industrie, on préfère saturer par l'acide carbonique les cristaux de soude non effleuris placés sur des châssis, disposés dans une chambre en maçonnerie ou entassés dans des cuves en bois munies d'un double fond. Le bicarbonate étant anhydre, l'eau de cristallisation des cristaux de soude s'écoule vers la partie inférieure des appareils, en entraînant le chlorure et le sulfate de soude qui souillent le carbonate du commerce. Le produit, ainsi obtenu, est donc dans un grand état de pureté.

4° Quelquefois on fait arriver le courant d'acide carbonique dans les dissolutions aqueuses de carbonate neutre. Dans ce cas, il faut avoir soin de donner au tube barboteur un diamètre assez considérable afin d'éviter les obstructions. La saturation du carbonate neutre par l'acide carbonique est d'ailleurs très lente à la pression atmosphérique (Kreuzburg).

5° Schäffer, Schoy, Schindler, Winkler, etc., ont proposé de broyer les cristaux de soude avec du carbonate d'ammoniaque, ou de mêler des dissolutions de ces deux sels.

6° Enfin, on obtient encore un dépôt de bicarbonate cristallisé, quand on verse avec précaution, et sans agiter le liquide, 1 équivalent d'acide sulfurique ou d'acide acétique à 2 équivalents de carbonate neutre, dissous dans deux fois son poids d'eau.

On peut purifier le bicarbonate de soude du commerce par des lavages à l'eau froide, ou mieux à l'alcool.

Le bicarbonate pur ne doit pas rougir le curcuma ni précipiter les dissolutions très étendues de bichlorure de mercure. Il précipite en blanc les dissolutions concentrées de HgCl, et le précipité prend bientôt une coloration pourpre, due à la formation de l'oxychlorure 2HgCl,3HgO ; en présence d'une trace de carbonate neutre, le précipité est brun rouge.

D'après Hager, le calomel est un indicateur très sensible de la présence du carbonate neutre dans le bicarbonate. Un mélange de 5 centigrammes de calomel, avec 1 gramme de bicarbonate de soude pur et 1gr,5 d'eau, ne noircit pas au bout de vingt-quatre heures. Si le bicarbonate renferme du carbonate neutre, le mélange prend une teinte grise.

CARBONATE DOUBLE DE SOUDE ET DE POTASSE.

$$NaO,KO,CO^2 + 6\,HO.$$

Propriétés. — Prismes rhomboïdaux obliques, efflorescents, perdant presque toute leur eau à 100 degrés. Densité : 1,61 à 1,63, vers 14 degrés (Stolba).

Ce sel se dissout à 12°,5 dans 75 parties d'eau, à 15 degrés dans 54 parties; la densité de la dissolution saturée à 15 degrés est égale à 1,366 (Stolba).

En évaporant la dissolution du carbonate double pour la faire cristalliser, on obtient des cristaux plus riches en soude, tandis que la quantité de potasse des eaux mères s'accroît d'une quantité correspondante. Pour réussir à faire cristalliser le sel double une seconde fois, il faut le dissoudre dans une solution de carbonate de potasse (Stolba).

Un mélange de carbonates de soude et de potasse secs fond plus facilement que chacun des sels séparés. La densité de la masse fondue est comprise entre 2,53 et 2,56 (Stolba).

La chaleur de dissolution du mélange récemment fondu est $+ 4^{Cal},11$; la somme de chaleur de dissolution des deux sels séparés correspondrait à $+ 5^{Cal},88$. Il y a donc un écart de $1^{Cal},77$. Au bout de deux mois de conservation, la dissolution dégage $+ 4^{Cal},04$, ce qui accuse un écart de — 1,90. Ce sel double est donc stable ; il est formé, même à froid, avec dégagement de chaleur; au début de sa conservation, il retient une partie de sa chaleur de fusion.

Les systèmes $CO^3K + CO^3Na$, $CO^3K + 2\,CO^3Na$, $2\,CO^3K + 4\,CO^3Na$ sont endothermiques, dès les premiers moments de refroidissement.

Les systèmes $CO^3Na + 3\,CO^3K$, $CO^3K + 3\,CO^3Na$ et $CO^3Na + 4\,CO^3K$ le deviennent après quelque temps, mais avec des valeurs bien moindres que les précédents. Enfin, le système $CO^3K + 4\,CO^3Na$ demeure endothermique au bout de deux mois (Berthelot et Isloway).

Préparation. — Marignac a obtenu ce sel double en faisant cristalliser une dissolution renfermant un mélange à équivalents égaux des deux carbonates.

Margueritte, en faisant cristalliser le carbonate de soude en présence d'un excès de carbonate de potasse, a obtenu le sel double

$$2(NaO,CO^2),KO,CO^2 + 18\,HO,$$

que Marignac n'a pu réussir à reproduire.

SILICATES DE SOUDE.

La silice anhydre se combine au rouge à la soude ou au carbonate de soude. Les hydrates siliciques se dissolvent avec une grande facilité dans les lessives de soude bouillantes.

Quand on fond un équivalent de silice avec un excès de soude, il y a déplacement de 1,74 équivalent d'eau, d'après Yorke, de 2 équivalents d'après Bloxam ; ce dernier nombre correspond à la formation d'un silicate bibasique $SiO^2,2NaO$.

D'autre part, 9 équivalents déplacent complètement au rouge l'acide sulfurique de 4 équivalents de sulfate de soude (Ordway); 1 équivalent de silice fondu avec un excès de carbonate de soude en chasse 1,41 équivalent d'acide carbonique (Yorke).

Expériences de Scherer. — La première étude complète relative à l'action de la silice sur le carbonate de soude est due à Scherer. D'après ce savant, la capacité de saturation de l'acide silicique par la soude est épuisée par la formation d'un silicate tribasique $3NaO, SiO^3$. Ce maximum est atteint quand on fond au rouge clair d'un mélange de 1 équivalent de silice avec 50 équivalents de carbonate de soude.

Dans la fusion de 1 équivalent de silice avec 3 de carbonate de soude, un tiers du carbonate résiste à la décomposition, ce qui correspond à la formation du silicate $2NaO,SiO^3$.

Quand on chauffe un mélange de 1 équivalent de silice et 6,3 équivalents de carbonate de soude, à basse température, et sans prolonger la fusion au delà du temps nécessaire à la formation d'un silicate entièrement soluble dans l'eau, la composition du produit formé, évaluée d'après la perte en acide carbonique, correspond à la formule $3NaO, 2SiO^3$.

Tant que la proportion du carbonate de soude dans le mélange ne dépasse pas 3 équivalents de carbonate de soude pour 2 de silice, on réussit à chasser complètement l'acide carbonique par une élévation suffisante de la température. Mais, dès que la proportion du carbonate de soude dépasse 3 équivalents, la quantité d'acide carbonique éliminée croît avec le rapport du carbonate de soude à la silice.

L'auteur avait conclu de ces expériences que la formule probable de la silice est SiO^3.

Expériences de M. Mallard. — Plus récemment, M. Mallard a publié de nouvelles recherches, relatives à l'action de la silice sur le carbonate alcalin aux températures élevées.

Dans une première série d'expériences, on calcinait à des températures diverses 1 gramme de cristal de roche porphyrisé avec 6 grammes de carbonate de soude pur soigneusement pulvérisé et desséché.

Au bec Bunsen, les pertes, rapportées à 100 de silice, et observées toutes les dix minutes, étaient :

Minutes.........	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Perte en CO^2....	42,64	55,8	64,1	71,6	73,3	75,1	76,6	77,7	78,5	78,9

Au chalumeau, on a observé les pertes suivantes toutes les cinq minutes :

Minutes........	0	5	10	t5	20	25	30	35
Perte en CO^2....	78,87	86,93	89,90	91,50	92,38	93,78	94,08	94,68

A une température encore plus élevée, les pertes mesurées de cinq en cinq minutes ont été :

Minutes,.......	0	5	10	15	20	25	30	35
Perte en CO^2....	94,68	100,20	101,50	103,40	105,50	107,20	108,20	108,70

Ainsi, la quantité d'acide carbonique éliminé rencontre à chaque température une limite invariable, qui croît avec la température. Le phénomène peut être représenté par une hyperbole équilatère dont l'asymptote serait horizontale ou par une équation de la forme

$$y = \frac{a x}{b + x},$$

x étant le temps, y la perte en acide carbonique, a la perte limite, b un coefficient variable avec la température, qui représente la marche de l'opération.

Pour constater l'action des masses en présence, M. Mallard a expérimenté sur un mélange de 1 gramme de quartz porphyrisé et 16 grammes de carbonate.

Avec le bec Bunsen, on a obtenu de dix en dix minutes les pertes suivantes :

Minutes........	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Perte en CO^2....	63,76	69,26	72,16	74,76	78,86	80,81	82,76	84,26	85,46

Au chalumeau de cinq en cinq minutes :

Minutes........	5	10	15	20	25	30	35	40
Perte en CO^2....	97,95	98,12	99,40	100,50	101,90	103,70	104,60	115,10

Ces expériences mettent en évidence l'influence de la masse. Mais on verra plus loin qu'il n'en est pas toujours ainsi.

Dans une autre série d'expériences, M. Mallard a remplacé la silice du quartz par la silice provenant de la décomposition des silicates. Un mélange de 6 grammes de carbonate calciné et de 1 gramme de silice calcinée provenant de la décomposition des silicates alcalins a été chauffé au bec Bunsen. On a obtenu les résultats suivants de dix minutes en dix minutes :

Minutes.........	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Perte en CO^2....	64,28	72,95	74,65	75,95	77,85	79,15	80,05	80,75	81,05

Le groupe des deux premières observations indique une perte limite de 84,3. Le groupe des observations suivantes conduit à une limite de 86,35. C'est une limite presque identique avec celle trouvée pour le quartz dans les mêmes conditions. Il n'y a de différence entre les deux variétés d'acide silicique que la rapidité de l'action.

M. Mallard a assimilé le déplacement de l'acide carbonique à celui de l'eau dans l'éthérification. La loi des deux phénomènes s'exprime par une équation identique. Il semble donc que le dégagement de l'acide carbonique devrait produire la décomposition totale du carbonate, de même que dans la formation des éthers, l'élimination de l'eau amène l'éthérification complète de l'alcool.

Attribuant la décomposition incomplète du carbonate à la tension de l'acide carbonique du creuset, M. Mallard a institué deux expériences comparatives.

Dans l'une, 3 grammes de carbonate de soude calciné, mélangés à 25 centigrammes de silice, ont donné, après deux heures de chauffe au bec Bunsen, avant le passage du courant d'air, une perte limite de 93,48 pour 100 de silice; en faisant ensuite passer un courant d'air dans le creuset, on a obtenu, après quatre heures sept minutes de chauffe à la même température, une perte limite de 137 pour 100 de silice.

Une seconde expérience, faite avec 12 grammes de carbonate de soude et 50 centigrammes de silice, a donné au bec Bunsen, sans courant d'air, une perte limite de 95 pour 100 de silice. En faisant passer, dans les mêmes conditions, un courant d'air dans le creuset, on a obtenu, au bout de six heures quarante minutes, une perte de 125 de silice.

L'influence décomposante de l'acide carbonique du creuset sur le silicate formé est ainsi rendue manifeste. Mais la dissociation ne suffit pas à expliquer complètement le phénomène, puisque l'élimination de l'acide carbonique, au lieu de rendre la réaction complète, tend seulement à l'élever vers une perte limite de 146,6 qui correspondrait à la formation du silicate basique $SiO^2,2NaO$, mais sans l'atteindre.

M. Mallard assimile ces phénomènes à la décomposition partielle par l'eau des sels acides formés par un acide bibasique, tel que l'acide succinique ou l'acide oxalique, décomposition proportionnelle à la dilution, comme l'ont établi MM. Berthelot et de Saint-Martin.

« Or l'acide silicique est un acide bibasique; il peut fournir deux séries de sels, les bisilicates SiO^2,RO et les silicates neutres $SiO^2,2RO$... La réaction commence à produire une certaine quantité de bisilicate, qui se décompose partiellement en donnant du silicate neutre et de la silice qui prend de nouveau part à la réaction. A partir de ce moment, il existe en présence dans le creuset, du bisilicate, du protosilicate et de la silice, et ces trois substances exercent les unes sur les autres des actions antagonistes, ainsi que cela se produit dans les dissolutions de M. Berthelot. La réaction marchera donc tant que les proportions entre ces trois substances ne seront pas telles que leurs actions se fassent équilibre. Dès que l'équilibre sera obtenu, l'action s'arrêtera. L'équilibre sera d'ailleurs variable avec la température, puisque nous savons, par les phénomènes de dissociation, que les actions, quelles qu'elles soient, que les molécules exercent les unes sur les autres, sont variables avec la température. D'ailleurs la

marche générale des phénomènes étant régie, comme dans le cas de l'éthérification, par une tendance vers l'équilibre des forces antagonistes, cette marche sera représentée par une équation hyperbolique. »

A l'appui de cette interprétation, on peut invoquer les expériences d'Ebelmen dans lesquelles ce savant en mêlant avec de l'acide borique de la magnésie et de la silice, dans des proportions qui constitueraient le silicate $3SiO^2,4MgO$, a obtenu à la fois des cristaux de péridot et des cristaux de pyroxène. Par analogie, M. Mallard admet qu'il doit y avoir dans ses creusets, à un moment quelconque, à la fois du proto et du bisilicate.

Enfin, la réaction tend à devenir plus complète à mesure que la quantité absolue de silice est plus petite, conformément à une loi découverte par M. Berthelot en étudiant les phénomènes de l'éthérification.

MÉTASILICATE DE SOUDE.

NaO,SiO^2.

On a décrit plusieurs hydrates cristallisés du métasilicate de soude.

Hydrate, NaO,SiO^2+5HO.

Ce sel a été obtenu par Petersen en cristaux incolores, limpides, appartenant au système clinorhombique. Inclinaison des axes $= 84°10'$; rapport des axes $= 1,72377 : 1,436549$. Ils sont fusibles dans leur eau de cristallisation; le produit déshydraté se redissout facilement dans l'eau.

Cet hydrate se sépare en cristaux volumineux lorsqu'on concentre à 37 degrés Baumé la solution du dépôt ocreux qui se sépare par la fusion d'une soude brute.

Hydrate, NaO, SiO^2+6HO.

Prismes rhomboïdaux obliques, appartenant au système triclinique. Ils s'effleurissent dans l'air sec. Ils absorbent l'acide carbonique de l'air sans tomber en déliquescence. Ils fondent à 40 degrés en un sirop qui ne se reprend en masse qu'au bout de quelques jours.

On obtient ces cristaux en dissolvant, dans une lessive de soude caustique, un poids de silice égal à celui de la soude solide qu'elle renferme en dissolution. On évapore le liquide à l'abri de l'air, jusqu'à consistance sirupeuse. Une agitation énergique de la dissolution favorise la cristallisation. Les cristaux sont tantôt à 6, tantôt à 9 équivalents d'eau (Fritzche).

Hydrate, $NaO, SiO^2 + 8HO$.

Cristaux appartenant au type clinorhombique. Le rapport des axes est 1 : 27077 : 1 : 1,34443. Angles : $mm = 79°50'$; $ma^1 = 112°56'$; $a^1o^1 = 86°34'$; $e^2e^2 = 115°22'$.

Ils perdent 4 équivalents d'eau à 100 degrés ou dans le vide sec ; la perte totale s'élève à 53,75 à 150 degrés ; les 0,37 pour 100 restant ne se dégagent qu'au rouge.

Ils fondent vers 45 degrés en un sirop qui ne se solidifie pas par le refroidissement. A une température plus élevée, ils perdent de l'eau en se transformant en une masse boursouflée qui subit la fusion aqueuse vers le rouge sombre. Le sel ainsi déshydraté n'a pas perdu sa solubilité dans l'eau (Hermann).

Les cristaux du silicate à 8HO s'effleurissent à l'air humide en absorbant de l'acide carbonique. Placés dans une atmosphère d'acide carbonique sec, ils restent inaltérés. Leur dissolution est alcaline, l'acide carbonique la décompose en s'unissant à la soude (Ammon).

Hermann a obtenu cet hydrate en faisant cristalliser les eaux mères provenant de la purification de la soude brute.

Ammon le prépare en concentrant à l'abri de l'air une dissolution de silicate de soude, la faisant cristalliser à la température de —22 degrés, et soumettant le sel qui se sépare à une nouvelle cristallisation dans l'eau pure.

Ordway fait dissoudre 2,25 équivalents de SiO^2 dans 1 équivalent de $NaHO^2$ et ajoute à la liqueur le double de son volume d'alcool, puis il redissout le précipité dans son poids d'une lessive de soude d'une densité de 1,32, et purifie le sel qui se sépare après refroidissement par une nouvelle cristallisation.

Hydrate, $NaO, SiO^2 + 9HO$.

Ce sel cristallise en prismes quadratiques terminés par les faces de l'octaèdre. On l'obtient dans les mêmes conditions que l'hydrate à 6HO, dont il possède toutes les propriétés (Fritzche).

BIMÉTASILICATE DE SOUDE.

$NaO, 2SiO^2$.

D'après M. Scheurer-Kestner le silicate de soude, obtenu industriellement par fusion d'un mélange de quartz et de carbonate de soude, présente la composition d'un trisilicate $NaO, 3SiO^2$. La dissolution et l'évaporation consécutive de ce produit le décomposent en précipitant de la silice, jusqu'à ce que la composition du silicate dissous se rapproche de celle d'un disilicate $NaO, 2SiO^2$. Ce terme est atteint quand la dissolution est évaporée jusqu'à ce qu'elle ait une densité de 1,53, correspondant à 50 degrés Baumé.

En évaporant une solution de silicate de soude renfermant 100 parties de NaO et 274,6 parties de SiO^2, puis calcinant le résidu au rouge sombre, on obtient une masse qui, reprise par l'eau, laisse un résidu de silice et donne une solution dans laquelle le rapport de la soude et de la silice est 100 : 200,67, composition très voisine de celle d'un bisilicate (Lielegg).

Ordway a constaté qu'un verre renfermant 9 équivalents de silice et 4 équivalents de soude, se dissout dans l'eau sans résidu. Mais, s'il renferme plus de silice, une partie de celle-ci se précipite par l'ébullition de la dissolution étendue.

TRIMÉTASILICATE DE SOUDE.

$NaO,3SiO^2$.

Sel anhydre.

Forchammer a obtenu un trisilicate anhydre en fondant en un verre homogène, dans un creuset de platine, 3 parties de quartz porphyrisé avec 2 parties de carbonate de soude sec. On broie le silicate et, après l'avoir lavé à l'eau froide, on le fait dissoudre dans l'eau bouillante. On verse ensuite dans la dissolution une quantité d'alcool telle que la liqueur renferme 30 pour 100 d'alcool absolu. Il se forme un précipité blanc qu'on purifie par redissolution dans l'eau et reprécipitation par l'alcool. Par dessiccation, le précipité forme un vernis anhydre et transparent.

On a vu plus haut que le verre soluble provenant de la fusion d'un mélange de carbonate de soude et de quartz est un trisilicate.

Hydrate, $NaO,3SiO^2+3HO$.

Cet hydrate se forme, d'après Scherer, quand on ajoute à une lessive de soude, saturée de silice amorphe à l'ébullition, une quantité d'alcool suffisante pour précipiter un peu plus de la moitié du silicate dissous. On lave le précipité à l'alcool, on l'exprime et on le dessèche.

Le composé perd le tiers de son eau à 100 degrés et le reste au rouge, en donnant une masse boursouflée qui finit par fondre en un verre limpide.

TÉTRAMÉTASILICATE DE SOUDE.

Premier hydrate, $NaO,4SiO^2+8HO$.

C'est le précipité qui se forme quand on verse de l'ammoniaque concentrée dans la dissolution du verre soluble. On purifie le tétramétasilicate par des lavages à l'alcool.

Quand on ajoute de l'azotate d'ammoniaque à une dissolution de silicate de soude, le précipité qu'on obtient est du métasilicate NaO, SiO^3.

Deuxième hydrate, $NaO, 4SiO^2 + 12HO$.

Cet hydrate prend naissance quand on sature de silice gélatineuse une lessive concentrée et bouillante de soude caustique, et qu'on dessèche la dissolution filtrée à 117 degrés. On obtient ainsi une masse transparente, déliquescente, mais ne se dissolvant dans l'eau qu'avec lenteur. Cette masse se boursoufle quand on la chauffe, en perdant de l'eau; le résidu de la calcination est infusible au chalumeau, et n'attire pas l'humidité de l'air.

Étendue d'eau de manière à ne renfermer que 3 à 10 pour 100 de silice, puis neutralisée par un acide, la dissolution du tétrasilicate se prend en une gelée transparente. Une dilution trop grande ou la présence d'un excès d'acide empêche la formation de la gelée, qu'on peut provoquer d'ailleurs par l'addition des sels ammoniacaux (Walker).

POLYSILICATES.

On a décrit quelques silicates dans lesquels l'acide silicique est encore plus condensé que dans les précédents.

Ordway a obtenu un silicate soluble ayant pour composition :

$$4NaO, 9SiO^2.$$

Mitscherlich a réussi à fondre au fourneau à vent un mélange de 1 équivalent de soude avec 9 équivalents de silice. Quand on augmente la dose de silice jusqu'à 15 équivalents, on n'obtient plus qu'une masse infusible.

D'après Forchammer, quand on fait dissoudre à refus de la silice récemment précipitée dans une dissolution saturée et bouillante de carbonate de soude, le précipité qui se forme dans la liqueur filtrée renferme :

$$NaO, 36SiO^2 + 4HO.$$

VERRE SOLUBLE.

Le silicate de soude a reçu de nombreuses applications dans la construction pour la silicatisation des pierres tendres.

On l'emploie encore pour la fixation des mordants dans l'industrie de l'impression des tissus, dans la fabrication des savons, et pour le lavage des laines.

Le silicate destiné aux usages industriels s'obtient par la voie sèche et par la voie humide.

1° *Préparation par la voie sèche.* — On fond un mélange de quartz et de carbonate de soude dans des proportions telles que le produit soit le moins alcalin possible. L'alcalinité du silicate nuit en effet à certains mordants délicats comme ceux d'alumine. Le verre soluble tel qu'il sort des fours de fusion présente la composition d'un trimétasilicate (Scheurer-Kestner).

Le silicate obtenu par fusion doit être réduit en poudre impalpable avant d'être dissous par l'eau bouillante. Pendant la dissolution, une certaine quantité d'acide silicique se précipite. On obtient ainsi une lessive de 1,16 de densité (20 degrés Baumé) plus alcaline que ne l'est le silicate fondu. L'évaporation de cette dissolution jusqu'à 50 degrés Baumé, provoque la précipitation d'une grande quantité de silice. Le silicate dissous devient ainsi plus basique et se rapproche de la composition d'un bisilicate $NaO, 2\,SiO^2$ (Scheurer-Kestner).

Ordway conseille de calciner un mélange de sulfate de soude et de charbon. Le produit renferme un peu de sulfure de sodium, dont on le débarrasse par l'addition d'arséniate de soude à la masse fondue.

Ungerer mélange le sel marin avec deux fois son poids de sable fin, et fait passer un courant de vapeur sur la masse fondue. La formation du silicate est accompagnée d'un dégagement d'acide chlorhydrique.

2° *Préparation par voie humide.* — On prépare de grandes quantités de silicate de soude en dissolution en faisant dissoudre sous pression dans des autoclaves en fer, de la silice naturelle, fournie par la gaize ou la terre d'infusoires, dans des lessives de soude caustique.

RECHERCHE ET DOSAGE DU SODIUM.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE SOUDE.

Les dissolutions des sels de soude ne forment de précipité, ni avec le *chlorure de platine*, ni avec l'*acide perchlorique*, ni avec le *sulfate d'alumine*.

L'*acide hydrofluosilicique* produit un précipité gélatineux de fluosilicate de soude, dans les lessives concentrées de *soude caustique*.

L'*acide tartrique* ne précipite pas les sels de soude. Il ne forme pas non plus de précipité dans les lessives étendues de *soude caustique*. Mais dans les dissolutions concentrées de soude caustique ou de carbonate de soude, un excès d'une dissolution concentrée d'acide tartrique produit, au bout de quelque temps, un précipité volumineux de tartrate acide de soude, qui est parfois tellement épais que la liqueur se prend en masse.

Le *bimétaantimoniate de potasse* précipite assez rapidement les dissolutions concentrées des sels de soude. On accélère considérablement la formation de ce précipité, en frottant avec une baguette les parois du vase qui renferme la liqueur alcaline. Dans les dissolutions plus étendues, ce précipité n'apparaît qu'après plusieurs heures, et dans les liqueurs très diluées il ne se manifeste plus. L'antimoniate de soude qui se dépose est cristallisé en octaèdres, ou en prismes à quatre pans terminés par des pyramides. La dissolution du sel de soude doit être neutre, parce que les acides libres décomposent le bimétaantimoniate avec séparation d'hydrate d'acide antimonique insoluble. Quand on a affaire à une dissolution acide, il faut donc, avant d'ajouter le réactif, chasser l'acide libre par l'action de la chaleur s'il est volatil, ou bien le neutraliser par du carbonate de potasse. La présence d'une grande quantité de potasse dans le sel de soude, soumis à l'essai, ôte à la réaction beaucoup de sa netteté. Enfin, si la liqueur contient des oxydes terreux ou métalliques, il faut avoir soin de s'en débarrasser à l'aide de la baryte, avant d'y ajouter l'antimoniate de potasse. Ce réactif renferme, en effet, de la potasse et du carbonate de potasse libre qui précipiteraient les métaux des cinq premières sections.

Une dissolution d'*hyperiodate basique de potasse* forme, dans les dissolutions des sels de soude, un précipité à peu près insoluble dans l'eau froide.

Au *chalumeau* ou dans la *lampe Bunsen*, les sels de soude se reconnaissent aisément à la coloration jaune intense de la flamme. Cette coloration apparaît encore nettement en présence d'un grand excès de potasse. A la lueur de cette flamme, un cristal de bichromate paraît incolore, le papier enduit de biiodure de mercure présente une teinte d'un blanc jaunâtre. La flamme examinée à travers un verre vert est d'un jaune orangé.

Les sels de soude, notamment le chlorure, humectés d'eau, puis additionnés

d'alcool, qu'on chauffe légèrement et qu'on allume, communiquent à la flamme de celui-ci une coloration jaune qui n'est pas masquée par la présence de la potasse.

DOSAGE DE LA SOUDE.

On dose généralement la soude à l'état de sulfate, de chlorure, de carbonate ou de nitrate ; quelquefois aussi à l'état de fluosilicate.

Quand la soude est combinée aux acides organiques, on la transforme en carbonate par la calcination.

DOSAGE A L'ÉTAT DU SULFATE DE SOUDE.

Quand les dissolutions ne renferment que du sulfate de soude, il suffit de les évaporer à sec, de calciner le résidu et de le peser. La calcination doit s'opérer dans un creuset de platine. Le sulfate de soude ne décrépitant pas sous l'action de la chaleur, on peut en opérer la calcination sans observer les précautions indiquées à propos du sulfate de soude.

Si la liqueur renfermait des chlorures et des nitrates, il faudrait y ajouter un excès d'acide sulfurique. On commence par chasser l'excès d'acide dans une capsule de platine assez grande ; on obtient ainsi un résidu de bisulfate qu'on introduit dans un creuset de platine muni de son couvercle. On chauffe graduellement le creuset jusqu'au rouge vif, de façon à éliminer peu à peu le second équivalent d'acide sulfurique et à tout transformer en sulfate neutre. On peut encore placer à la surface du résidu salin, après refroidissement du creuset, un fragment de carbonate d'ammoniaque et chauffer de nouveau. L'excès d'acide sulfurique du bisulfate se transforme ainsi en sulfate d'ammoniaque volatil. On répète l'opération plusieurs fois, jusqu'à ce que le poids du creuset reste constant.

En présence des sels ammoniacaux, on doit observer certaines précautions spéciales. On évapore la liqueur renfermant le mélange des sulfates dans une capsule de platine. Quand la masse est desséchée, on élève progressivement la température jusqu'au rouge naissant, en évitant soigneusement les projections. Dès que tout le sel ammoniacal s'est volatilisé, on introduit le résidu dans un petit creuset de platine, on lave la capsule avec de l'eau, et l'on verse ce liquide dans le creuset. Finalement, on évapore à sec et l'on calcine, en portant progressivement la température au rouge vif, pour détruire la petite quantité de bisulfate qui s'est formée aux dépens du sulfate d'ammoniaque.

Le produit de la calcination doit présenter une réaction neutre et se dissoudre dans l'eau sans laisser de résidu. S'il reste une petite quantité de platine, provenant de l'attaque du creuset par le bisulfate, il faut recueillir ce métal et en défalquer le poids de celui du sel neutre.

DOSAGE A L'ÉTAT DE CHLORURE.

On n'emploie ce mode de dosage que lorsque les dissolutions ne renferment que de l'acide chlorhydrique et de la soude. On commence par évaporer le liquide dans une capsule de porcelaine, puis, quand son volume est suffisamment réduit, on le décante dans un creuset de platine taré. On lave la capsule avec soin et l'on ajoute les eaux de lavage au contenu du creuset, on évapore à sec, au bain-marie, la dissolution de chlorure de potassium. Afin d'éviter la décrépitation du sel pendant la calcination, il est utile de porphyriser le résidu de la calcination et de le maintenir pendant longtemps à 100 degrés. On chauffe ensuite le chlorure, jusqu'à la température nécessaire à sa fusion, dans le creuset muni de son couvercle. On évite ainsi l'entraînement des vapeurs de chlorure de sodium par le courant d'air. Les résultats ainsi obtenus sont généralement un peu faibles, par suite de l'entraînement d'une partie du chlorure par les vapeurs d'eau et d'acide pendant l'évaporation, et par la volatisation du sel au moment de sa fusion. En ayant soin de ne pas dépasser le rouge sombre, les pertes dues à la volatilité du chlorure deviennent négligeables.

En présence du chlorure ammoniacal, on doit observer les mêmes précautions que pour le sulfate. Le mélange salin desséché est calciné dans le creuset de platine avant l'addition des eaux de lavage de la capsule; sinon, on s'exposerait à des pertes notables dues à l'efflorescence des sels ammoniacaux.

DOSAGE A L'ÉTAT DE CARBONATE.

Ce mode de dosage est très exact, mais il ne convient que pour les liqueurs qui ne renferment d'autre acide que l'acide carbonique. On conduit l'opération exactement comme pour le chlorure, en ayant soin d'ajouter après la calcination un peu de carbonate d'ammoniaque au résidu salin, afin de carbonater les traces de soude caustique qu'il pourrait contenir. La calcination doit s'opérer avec lenteur afin d'éviter les projections, et l'on élève progressivement la température jusqu'à la fusion du carbonate.

Comme contrôle, on peut transformer le carbonate en chlorure en versant, avec précaution, dans le creuset de platine, de l'acide chlorhydrique jusqu'à déplacement total de l'acide carbonique. On évapore le liquide à sec, puis on calcine le résidu que l'on pèse. Le poids du chlorure de sodium permet de calculer la quantité correspondante de carbonate de soude qui existait dans la liqueur primitive. On préfère souvent transformer le carbonate en chlorure, en l'humectant d'une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque.

DOSAGE A L'ÉTAT D'AZOTATE.

On peut doser la soude à l'état de nitrate dans les dissolutions ne renfermant que des acides faibles, que l'acide nitrique peut facilement déplacer,

sans les décomposer. On évapore la liqueur à sec dans une capsule chauffée au bain-marie. La masse desséchée est introduite dans un creuset où l'on verse les eaux de lavage de la capsule, puis on évapore de nouveau à siccité. Finalement, on maintient le creuset à une température peu supérieure à 100 degrés jusqu'à ce que son poids ne varie plus.

Il faut se garder de chauffer le nitrate jusqu'à sou point de fusion, parce qu'il se décompose déjà à cette température, en perdant de l'oxygène et se transformant partiellement en nitrite.

Pour vérifier l'exactitude de ce dosage, il est utile de transformer le résidu de nitrate, soit en chlorure, soit en sulfate, en le sursaturant avec précaution avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique.

Il est préférable cependant de transformer le nitrate de soude en carbonate, en le calcinant au rouge sombre, dans le creuset de platine, avec de l'acide oxalique. On doit élever très lentement la température afin d'éviter les projections. La transformation de l'azotate en carbonate n'est totale qu'en présence d'un excès d'acide oxalique, aussi recommande-t-on de calciner une seconde fois le résidu en présence d'une nouvelle quantité d'acide oxalique. On doit n'employer que de l'acide oxalique pur, ne laissant pas de résidu fixe par la calcination.

DOSAGE A L'ÉTAT DE FLUOSILICATE.

On procède comme pour le dosage des sels de potasse. La liqueur est concentrée par évaporation, puis additionuée d'un excès d'acide hydrofluosilicique et d'un volume égal au sien d'alcool concentré. Ou laisse déposer le précipité de fluosilicate de soude, puis on le recueille sur un filtre, et on le lave à l'alcool faible jusqu'à ce que le liquide filtré ne présente plus de réaction acide. On traite par l'eau bouillante, dans un verre de Bohême, le filtre avec le précipité qu'il contient, on y ajoute quelques gouttes de tournesol, puis une lessive normale de potasse et de soude jusqu'à coloration bleue persistante.

Cette méthode ne donne que des résultats approximatifs.

SÉPARATION DE LA SOUDE ET DE LA POTASSE.

On sépare la soude et la potasse à l'aide de deux méthodes : la première est *directe ;* elle exige que les deux bases soient à l'état de chlorure. La seconde est *indirecte ;* elle est applicable au cas où les alcalis sont combinés avec l'acide carbonique et l'acide azotique.

MÉTHODE DIRECTE.

On commence par évaporer à sec, puis calciner, avec les précautions indiquées plus haut, le mélange des deux chlorures dont on détermine le poids.

Cela fait, on redissout dans l'eau le résidu salin et l'on ajoute à la liqueur quelques gouttes d'acide chlorhydrique, de manière à le rendre franchement acide. On y verse ensuite un excès de chlorure de platine, afin de transformer les chlorures alcalins en chloroplatinates, puis on évapore au bain-marie, sans amener toutefois le liquide à consistance sirupeuse, ni à un degré de concentration tel que le chloroplatinate de soude cristallise par refroidissement.

On achève de précipiter tout le potassium à l'état de chloroplatinate, en additionnant la liqueur acide d'un volume égal au sien d'alcool à 75 degrés centésimaux, et l'on abandonne le tout au repos pendant vingt-quatre heures dans un vase bouché. La dissolution alcoolique doit être colorée en jaune par l'excès de bichlorure de platine. On recueille le précipité sur un filtre, on le lave à l'alcool et on le pèse après l'avoir desséché à 110 degrés, ce qui donne le poids de chlorure de potassium.

Pour déterminer directement le poids du chlorure de sodium, on évapore à sec la liqueur séparée par le filtre du chloroplatinate de potasse, puis on calcine le résidu au rouge sombre, jusqu'à décomposition complète du chlorure de platine; l'addition d'une petite quantité d'acide oxalique à la matière favorise cette destruction. On reprend le produit de la calcination par l'eau qui dissout le chlorure de sodium; cette dissolution est évaporée à sec, et le résidu est calciné jusqu'à la température de la fusion du chlorure dans le creuset de platine taré.

On contrôle l'exactitude des opérations en faisant la somme des poids de chlorure de sodium et de chlorure de potassium trouvés dans l'analyse. Le nombre obtenu doit être égal au poids primitif du mélange calciné.

Cette méthode donne des résultats exacts pour la potasse, mais seulement approximatifs pour la soude. On perd, en effet, des proportions notables de chlorure de sodium pendant les deux évaporations et les deux calcinations. Il est possible cependant de rectifier cette détermination, en réservant une partie de la dissolution du mélange des deux chlorures. On en traite un volume déterminé par l'acide sulfurique, on évapore à sec et l'on calcine le résidu dans un creuset de platine, de façon à tout transformer en un mélange de sulfates neutres que l'on pèse. On reprend les sulfates par l'eau, on acidule la dissolution par l'acide chlorhydrique, et l'on précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte dont on détermine le poids. On peut, à l'aide de ces deux dosages, obtenir par différence la somme des poids de la potasse et de la soude. En défalquant de cette somme le poids de potasse déduit de celui du chloroplatinate, on évalue la soude par différence. Les erreurs commises pendant toute la durée des expériences se trouvant ainsi reportées sur la soude, on ne peut obtenir pour celle-ci qu'une approximation grossière, quand elle est mêlée à la potasse en faibles proportions.

MÉTHODE INDIRECTE.

On évapore à siccité la dissolution, à laquelle on a ajouté de l'acide sulfurique en quantité suffisante pour déplacer les acides azotique ou carbonique qui peuvent

être combinés aux alcalis, mais en évitant un trop grand excès. On conduit la calcination avec toutes les précautions indiquées à propos du dosage de la soude à l'état de sulfate. On obtient ainsi un poids P qui représente la somme des deux sulfates. On redissout ces sels dans l'eau et, après acidification par l'acide chlorhydrique, on précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte qu'on pèse; on en déduit le poids P′ de l'acide sulfurique combiné aux bases alcalines.

Soient x et y les poids inconnus de la potasse et de la soude, et s, s' les quantités d'acide sulfurique qui leur sont combinées. On a les équations suivantes :

$$x + y + s + s' = P.$$
$$s + s' = P'.$$
$$\frac{x}{s} = \frac{KO}{SO^3}.$$
$$\frac{y}{s'} = \frac{NaO}{SO^3}.$$

On en déduit :

$$x = 2{,}967\,P - 5{,}288\,P'.$$
$$y = 4{,}282\,P' - 1{,}967\,P.$$

Cette méthode ne donne que des résultats approximatifs. Il est, en effet, presque impossible d'obtenir des sulfates rigoureusement neutres. Si l'on désigne par α le petit excès d'acide qui reste combiné aux sulfates, on voit que les nombres P et P′ seront tous deux trop forts, précisément de cette quantité α. Il en résulte que les nombres calculés à l'aide des formules précédentes seront, l'un pour la potasse, trop faible de 2,315, α; l'autre, pour la soude, trop fort de 2,315 α (1).

M. Rivot, dans son *Traité de docimasie*, fait à ce sujet les remarques suivantes :

« En opérant avec les plus grands soins, on ne peut pas, en général, répondre de la neutralité des sulfates, et de l'exactitude de leur pesée, à deux ou trois centigrammes près ; les erreurs commises dans les déterminations des alcalis par le calcul peuvent donc s'élever très aisément à 5 et même à 7 centigrammes, en plus ou en moins, sur l'une ou l'autre base suivant le signe de l'erreur faite dans la pesée des sulfates, et généralement en plus pour la soude, et en moins pour la potasse.

« La méthode que nous venons d'exposer conduirait donc à des résultats très incertains, si l'on cherchait à l'appliquer à des substances qui contiennent l'un des deux alcalis en proportion très faible ; elle ne peut donner quelque approximation que lorsque la potasse et la soude sont toutes les deux en quantité assez grande. »

Pour remédier à ces causes d'erreur, on a proposé la modification suivante qui permet d'éviter les calculs :

Après avoir pesé les sulfates alcalins, on les redissout dans l'eau, on acidifie

(1) Rivot, *Docimasie*, t. II, p. 80.

par l'acide azotique et l'on précipite par l'azotate de baryte. Le poids de sulfate de baryte sert à calculer la quantité d'acide sulfurique combiné aux bases alcalines.

On ajoute à la liqueur filtrée un excès d'acide oxalique, on évapore à sec et l'on calcine de façon à transformer d'abord les azotates en oxalates, et ceux-ci en carbonates. Le résidu est repris par l'eau, qui dissout les carbonates alcalins. On traite la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique, et l'on précipite la potasse dans la liqueur acide à l'état de chloroplatinate qu'on pèse. On détermine ainsi directement le poids de la potasse ; la soude est évaluée par différence.

Malheureusement, la transformation des azotates en oxalates est souvent incomplète. D'autre part, il est difficile d'obtenir de l'acide oxalique pur, et le chloroplatinate de potasse n'est pas rigoureusement insoluble, de sorte que les résultats sont toujours trop faibles pour la potasse et que toutes les erreurs sont reportées sur la soude.

ESSAIS INDUSTRIELS.

ALCALIMÉTRIE.

On opère exactement comme il a été dit pour la potasse (1), mais la prise d'essai du carbonate de soude doit être de $3^{gr},187$ qu'on dissout dans un demi-litre d'eau. C'est le poids de carbonate de soude pur qui sature exactement 5 grammes d'acide sulfurique.

Le titre alcalimétrique ainsi obtenu indique la quantité de soude combinée à l'acide carbonique, ainsi qu'aux acides facilement déplaçables à froid par l'acide sulfurique, tels que l'acide silicique, l'acide sulfhydrique, l'acide hyposulfureux, etc.

L'analyse des produits accessoires de la fabrication du carbonate de soude par le procédé Leblanc, et notamment des *charrées* de soude, se trouve décrite dans les traités de chimie industrielle et notamment dans l'ouvrage de Lunge, ainsi que dans l'article consacré par M. Sorel aux *industries chimiques* (voy. le tome V de l'*Encyclopédie*, 1er fascicule).

Nous allons indiquer brièvement la marche des opérations qui permettent de titrer les principaux sels de soude.

CHLORURE DE SODIUM.

On évalue facilement l'acide sulfurique en pesant une dizaine de grammes et précipitant la dissolution acidulée par l'acide chlorhydrique avec le chlorure de baryum.

L'acide chlorhydrique est précipité à l'état de chlorure d'argent.

(1) *Encyclopédie chimique*, t. III, 2e cahier, p. 185 et suiv.

L'iode, s'il existe en quantités appréciables, est pesé à l'état d'iodure de palladium.

Le poids total des bases s'obtient en évaporant la dissolution d'un poids connu du sel en présence d'un excès d'acide sulfurique, calcinant le résidu, et en déterminant l'acide sulfurique après l'avoir pesé.

On dose la chaux et la magnésie par les méthodes connues. Pour rechercher la potasse, on dissout dans l'eau un échantillon de 10 grammes, on précipite l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique par des additions successives d'acide azotique, d'azotate de baryte et d'azotate d'argent. On évapore à sec la liqueur filtrée pour chasser l'acide azotique, on reprend le résidu par l'eau et on l'évapore à plusieurs reprises avec de l'acide oxalique pour transformer les azotates en oxalates. On calcine le résidu au rouge sombre, de manière à transformer les bases en carbonates. On traite par l'eau qui ne dissout que les carbonates alcalins. Cette dissolution est acidifiée par l'acide chlorhydrique, puis additionnée d'un excès de chlorure de platine et d'alcool. Le poids du chloroplatinate permet de calculer la proportion du chlorure de potassium contenue dans le sel marin.

AZOTATE DE SOUDE.

On peut employer, pour l'analyse de l'azotate de soude, un grand nombre de procédés dont quelques-uns ont été indiqués, à propos de l'azotate de potasse. Toutes ces méthodes, y compris celle de Gay-Lussac, ne donnent que des résultats approximatifs.

Rivot indique la marche suivante, trop compliquée pour les applications industrielles, mais qui donne des résultats exacts :

On traite par l'eau 10 grammes de l'échantillon desséché. On recueille le résidu insoluble sur un filtre taré et on le pèse après dessiccation à 100 degrés.

On mesure exactement le volume de la dissolution filtrée et l'on effectue sur des fractions séparées la détermination de l'acide sulfurique, du chlore, de l'iode.

Une autre portion de la liqueur est traitée successivement par l'ammoniaque, l'oxalate d'ammoniaque et le phosphate de soude, pour y rechercher l'alumine, la chaux et la magnésie.

On traite une autre portion de la liqueur par l'acide sulfurique, on évapore à sec, puis on calcine fortement et l'on pèse le résidu de sulfate neutre. On le redissout dans l'eau, on acidifie par l'acide chlorhydrique, et l'on précipite tout l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte qu'on pèse. La comparaison du poids de l'alcali à celui de l'acide sulfurique permet de vérifier s'ils se trouvent dans le rapport qu'exige la formule du sel neutre $NaO + SO^3$. S'il n'y a pas concordance, on en conclut à la présence de la potasse, dont on peut calculer approximativement la proportion.

On calcule les poids de soude combinés aux quantités d'acides sulfurique, chlorhydrique, iodhydrique, indiquées par les dosages précédents, et l'on en déduit par différence la proportion de soude combinée avec l'acide azotique.

Pour éviter cette longue série d'opérations, on préfère aujourd'hui déterminer

directement l'acide azotique combiné à la soude, à l'aide de la méthode de Pelouze, modifiée par Schlœsing, et qui consiste à mesurer le volume de AzO^2 dégagé par le poids connu d'azotate quand on le traite par l'acide chlorhydrique et le fer. Nous renverrons pour le détail de la méthode aux divers traités d'analyse.

BORATES DE SOUDE.

Le dosage des acides étrangers (HCl, SO^3, CO^2) que renferme le borax s'effectue d'après les méthodes connues.

Pour déterminer l'eau, on dissout 2 à 3 grammes de borax dans le moins d'eau possible, on y ajoute un poids connu d'hydrate de plomb dont la composition a été déterminée d'avance. On évapore lentement dans un creuset de porcelaine, en remuant constamment; on calcine le résidu desséché jusqu'à fusion. La perte de poids subie par le borax représente l'eau qu'il renferme.

Pour déterminer la soude, on fait arriver, pendant une heure, de l'acide fluorhydrique sur 2 à 5 grammes de borax placés dans une capsule de platine avec un peu d'eau. On évapore à une douce chaleur pour volatiliser la majeure partie du fluorure de bore, dont on chasse les dernières traces en additionnant peu à peu la masse d'acide sulfurique, évaporant à sec et calcinant le résidu au rouge vif. On détermine le poids des sulfates neutres, qu'on redissout dans l'eau, afin de précipiter la chaux et la magnésie si elles existent en quantité pondérable.

Quant à l'acide borique, on l'évalue toujours par différence.

Pour les essais du cuivre, il importe que le borax ne renferme pas de sulfates, qui formeraient, par réduction, du sulfure de cuivre. Un essai qualitatif permet de reconnaître, d'après le volume du sulfate de baryte précipité, si l'acide sulfurique est en quantité assez grande pour faire rejeter l'emploi du réactif.

BIBLIOGRAPHIE

SODIUM ET ALLIAGES.

H. Baumhauer. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, VI, 655.
— *Journ. prakt. Chem.*, CII, 123, 361.
Beketoff. — *Bull. de la Soc. chim.*, XXXIII, 160.
Berthelot. — *Ann. de chim. et de phys.* [5], XVIII, 433 et 442.
Bonsdorff. — *Pogg. Ann.*, XLI, 296.
Bunge. — *Ann. Pharm.*, CLXXII, 16.
Bunsen. — *Ann. Pharm.*, CXXV, 367.
Bunsen et Matthiessen. — *Ann. Pharm.*, XCIV, 107.
Corenwinder. — *Journ. d'agric. prat.*, XXXI, 2 et 199.
Crookewitt. — *Jaresbericht* (1848), p. 393.
Davy. — *Phil. Trans.* (1810), 16.
H. Deville. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLIII, 5; LXVI, 415.
Dewar et Scott. — *Proc. roy. Soc.* (1879), 179.
Dolbear. — *Chem. News*, XXVI, 33.
Dony et Mareska. — *Comptes rendus*, XX, 817.
Ducatel. — *Sill. Amer. Journ.*, XXV, 90.
Dumas. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], LV, 183.
Forchammer. — *Journ. prakt. Chem.*, XXXVI, 385.
Gay-Lussac et Thénard. — *Recherches physico-chimiques*, I, 74 et 126.
Grandeau. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXVII, 214.
Griffin. — *Phil. Mag* [4], XII, 78.
Hagen. — *Pogg. Ann.* (nouv. série), XIX, 436.
Joannis. — *Ann. de chim. et de phys.* [6], XII, 358.
Knopp. — *Pharm. central.* (1854), 822.
Kraut et Popp. — *Ann. de pharm.*, LXI, 220.
Kuhlmann. — *Ann. de pharm.*, XL, 220.
Lang. — *Chem. Soc. Quart, Journ.*, XIII, 122.
Linnemann. — *Journ. prakt. Chem.*, LXXV, 128.
Lœwig. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXVII, 343.
Malaguti. — *Cimento*, IV, 400.
Matthiessen. — *Pogg. Ann.*, CIII, 418.
Merz et Weith. — *Deuts. Chem. Gesell.*, VI, 1518.
V. Meyer. — *Deutsch. Chem. Gesell.* (1880), 391.
Mitscrerlich. — *Pogg. Ann.*, XXIX, 230.
Mulhauser. — *Zeitsch. für Chem.* (1864), 720.
Muller. — *Journ. prakt. Chem.*, LXVII, 172.
Péligot. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], XII, 431; XVIII, 353; XXIII, 406; XXX, 218.
Penny. — *Phil. Trans.*, CXXIX, 13.
Pélouze. — *Comptes rendus*, XX, 1047.
Regnault. — *Ann. de chim. et phys.* [3], XLVI, 268.
Rieth et Beilstein. — *Ann. Pharm.*, CXXIII, 245.
Stas. — *Bull. de l'Acad. de Bruxelles* [2], X, 208.
Schönn. — *Analyt. Zeitsch.*, VIII, 380.
Serullas. — *Ann. de chim. et de phys.*, LX, 329.
Troost et Hautefeuille. — *Comptes rendus*, LXXVIII, 807.
Wagner. — *Ann. de chim. et phys.* [3], XXXVI, 246.
Wanklyn. — *Chem. Soc. Journ.* [2], VII, 197.

OXYDES DE SODIUM.

Barth et Schrœder. — *Bull. de la Soc. de chim.*, XXXII, 529, et XXXIV, 175.
Beketoff. — *Bull. de la Soc. de chim.*, XXXIII, 160, et XXXIV, 377.

Berthelot. — *Bull. de la Soc. de chim.*, XIX, 536.
— *Comptes rendus*, LXXVI, 1111.
— *Ann. de chim. et de phys.* [5], X, 377.
— *Essai de mécanique chimique*, II, 159 et 169.
Bineau. — *Comptes rendus*, LXI, 509.
Calvert-Clapham. — *Bull. de la Soc. de chim.*, XIV, 143.
De Coppet. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXIV, 551.
Davy. — *Phil. Trans.* (1810).
H. Deacon. — *Prakt. Mechan. Journ.* (1863), 321.
Filhol. — *Ann. de chim.* [3], XXI, 415.
Gay-Lussac et Thénard. — *Recherches physico-chimiques*, I, 178 et suiv.
Hunter. — *Chem. Centralblat* (1866), 975.
Kolbe. — *Bull. Soc. chim.*, XXIII, 166.
K. Lindroth. — *Bull. Soc. chim.*, XVII, 448.
J.-G. Mulder. — *Steikund. Verhandel.* 3, *Deel.* 3 *Stuck*, Rotterdam (1864), 271.
Raoult. — *Ann. de chim. et de phys.* [5[, I, 262.
Rudorff. — *Pogg. Ann.*, CXVI, 55.
Scheurer-Kestner. — *Bull. Soc. chim.*, XVIII, 483.
Schubert. — *Journ. für prakt. Chem.*, LXXVIII, 263.
Tunnermann. — *New Journ. für Pharm.*, XVIII, 2.
Vernon-Harcourt. — *Chem. Soc. Quart. Journ.*, XV, 276.
Wullner. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], LIII, 497.

CHLORURE DE SODIUM.

Bachet. — *Techn. Jahr. Ber.* (1870), 76.
Barreswill. — *Journ. de pharm.* [3], XII, 456.
Baudin. — *Comptes rendus*, LXVIII, 932.
Berthelot. — *Comptes rendus*, LXXVIII, 17, 22.
Böhme. — *Wagner's Regestej der sordafabrik* (1886), 23.
De Coppet. — *Bull. Soc. chim.*, XVII, 201.
— *Comptes rendus*, LXXIV, 308.
— *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXV, 506.
— *Ibidem* [5], XXX, 419.
Ch. Deville. — *Comptes rendus*, XL, 769.
Delalande et Prud'homme. — *Bull. Soc. chim.*, XX, 74.
Despretz. — *Comptes rendus*, V, 19.
Erkmann. — *Deutsch. Gesell.*, IV, 749.
Étard. — *Comptes rendus*, CLVIII, 1432.
Fuchs. — *Kast. Arch.*, LXXIV, 407.
Gay-Lussac. — *Ann. de chim. et de phys.* [2], XI, 310.
Gérardin. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 146.
Gerlach. — *Analyst Zeitsch.*, VIII, 279.
Gorgeu. — *Ann. de chim. et de phys.* [5], X, 145.
E. W. Johnson. — *Dana's system of mineralogy*, 112.
Hankel. — *Pogg. Ann.*, LIII, 623.
Karsten. — *Salinenkunde*, Berlin, 1847, II, 38.
— *Philosoph. der Chem.*, Berlin, 1843, 169.
Karsten und Dechen's. — *Arch. fur mineralogie*, XX, 3.
Kingzett. — *Chem. Soc. Journ.* [2], XI, 456.
Kopp. — *Ann. pharm.*, XXXIV, 260.
Kremers. — *Pogg. Ann.*, XCV, 110.
Lowitz. — *Crell. Ann.* (1793), I, 314.
Marignac. — *N. Arch. Phil. Nat.*, XXXIX, 273.
Michel et Kraft. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLI, 471.
Mitscherlisch. — *Journ. pratk. Chem.*, LXXXIII, 485.
Mohr. — *Pogg. Ann.*, CXXXV, 667.
Moller. — *Pogg. Ann.*, CXXXVI, 315.
Mulder. — *Anal. Zeitsch.*, VI, 217.
Nölle. — *Ann. Pharm.*, II, 93.
Nordenskiold. — *Pogg. Ann.*, 136, 315.
Page et Keightley. — *Journ. Chem. Soc.* (1872), X, 566.

POGGIALE. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], VIII, 469.
QUINCKE. — *Pogg. Ann.*, CXXXVIII, 141.
H. ROSE. — *Pogg. Ann.*, XXXI, 133.
ROSETTI. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVII, 370.
RUDORFF. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, II, 68.
— *Pogg. Ann.*, CXXII, 337.
SCHIFF. — *Ann. Pharm.*, CVIII, 326.
SCHULTZ-SELLACK. — *Deuts. Chem. Gesell.*, IV, 109.
STAS. — *Poids atomiques*, 270.
TILHGMAN. — *Dingler's. Polyt. Journ.*, CVI, 196.
UNGER. — *Journ. prakt. Chem.*, VIII, 285.

BROMURE DE SODIUM.

BALARD. — *Ann. de chim. et de phys.* [2], XXXVII, 337.
BERTHELOT. — *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXIII, 94.
CASTELHAZ. — *Comptes rendus*, LXX, 1050.
DE COPPET. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXV, 506.
— *Ibidem* [5], XXX, 419.
FAVRE et VALSON. — *Comptes rendus*, LXXVII, 519.
GERLACH. — *Zeitsch. Analyt. Chem.*, VIII, 285.
O. HENRY. — *Journ. de pharm.*, XV, 54.
KREMERS. — *Pogg. Ann.*, XCIX, 443.
MERZ et WEITH. — *Deuts. Chem. Gesell.*, VI, 1518.
MITSCHERLICH. — *Pogg. Ann.*, XVII, 385.
QUINCKE. — *Pogg. Ann.*, CXXXVIII, 14.
RUDORFF. — *Pogg. Ann.*, CXVI, 55.
H. SCHIFF. — *Ann. Pharm.*, CVIII, 21.

IODURE DE SODIUM.

BERTHELOT. — *Essai de mécanique chimique.*
DE COPPET. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXV, 506.
— *Ibidem* [5], XXX, 419.
CROFT. — *Chem. Gaz.* (1856), 122.
FARE et VALSON. — *Comptes rendus*, LXXVII, 579.
FILHOL. — *Jahresbericht* (1848), 41.
GERLACH. — *Analyt. Zeitsch.*, VIII, 285.
GIRAULT. — *Journ. de pharm.*, XXVII, 390.
KREMERS. — *Pogg. Ann.*, XCVII, 14; CIII, 67; CVIII, 120.
MERZ et WEITH. — *Deuts. Chem. Gesell.*, VI, 1518.
MITSCHERLICH. — *Pogg. Ann.*, XVII, 385.
MÖHR. — *Ann. Pharm.* [3], XXI, 66.
RUDORFF. — *Pogg. Ann.*, CXVI, 55.
STEPHANI. — *Journ. de pharm.* [3], XXVI, 450.

FLUORURES DE SODIUM.

BASAROW. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, VII, 1121.
BAUMGARTEN. — *Jahresbericht* (1865), 219.
BERZELIUS. — *Traité de chimie.*
— *Jarhesbericht*, XXIII, 96.
BLORAM. — *Chem. Soc. Quart. Journ.*, XII, 177.
BRIEGBLEB. — *Ann. pharm.*, CXVII, 95.
DÖBEREINER. — *Pogg. Ann.*, XV, 243.
FREMY. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLVII, 32.
GUNTZ. — *Comptes rendus*, CLVII, 1558.
GAY-LUSSAC et THÉNARD. — *Recherches physico-chimiques.*
JEAN. — *Comptes rendus*, LXVI, 801 et 918.
MARIGNAC. — *Ann. Min.* [5], XII, 18 et 20, et XV, 236.

REGNAULD. — *Journ. de chim. et de pharm.* [4], XXXIX, 273.
SCHUCK. — *Ann. Pharm.*, CXXVI, 108.
STOLBA. — *Analyt. Zeitsch.*, XI, 199.
THORPE. — *Chem. Soc. Journ.* [2], X, 660.

SULFURES DE SODIUM.

BERTHELOT. — *Ann. de phys. et de chim.* [4], 29.
BERZELIUS. — *Pogg. Ann.*, VI, 437.
BŒTTGER. — *Liebig's Ann.*, CCXIII, 335.
H. BUFF. — *Ann. Pharm.*, *Suppl.*, IV, 257.
DUBRUNFAUT. — *Bull. de la Soc. chim.*, I, 346.
FILHOL. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXVIII, 529.
FINGER. — *Pogg. Ann.*, CXXVIII, 635.
GAY-LUSSAC et THÉNARD. — *Recherches physico-chimiques.*
GÉLIS. — *Comptes rendus*, LXXXI, 282.
GERNEZ. — *Comptes rendus*, LXIV, 86.
GUERANGER. — *Journal de chimie médicale.*
W. GIBBS. — *Sill. Amer. Journ.* [2], XLIV, 213.
JEAN. — *Bull. Soc. chim.*, XII, 493.
KIRCHER. — *Ann. Pharm.*, XXXI, 339.
J. KOLB. — *Ann. de chim. et phys.* [4], X, 106.
LOEW. — *Zeitsch. für Chem.* (1865), 722.
— *Ibidem* (1866), 173.
PRIWOZNICK. — *Ann. Pharm.*, CLXIV, 69.
RAMMELSBERG. — *Pogg. Ann.*, CXXVIII, 172.
SABATIER. — *Comptes rendus*, LXXXIX, 43 et 234.
— *Ibidem*, XC, 1557.
— *Ann. de chim. et phys.* [5], XXII, 5.
SCHEURER-KESTNER. — *Ann. de chim. et phys.* [4], I, 412.
SCHÖNE. — *Jahresbericht* (1867), 190.
STROMEYER. — *Ann. Pharm.*, CVII, 172.
VAUQUELIN. — *Ann. de chim. et de phys.*, VI, 32.
WEYL. — *Pogg. Ann.*, CXXIII, 362.

SÉLÉNIURES ET TELLURURES DE SODIUM.

BERZELIUS. — *Traité de chimie.*
FABRE. — *Ann. de phys. et de chim.* [6], X, 472.
JACKSON. — *Deutsch Chem., Gesell.*, VII, 1277.
UELSMAN. — *Ann. Pharm.*, CXVI, 127.

AMIDURE, PHOSPHURE, ARSÉNIURE DE SODIUM.

BEILSTEIN et GEUTHER. — *Ann. Pharm.*, CVIII, 88.
BERLÉ. — *Journ. prakt. Chem.*, LXVI, 73.
BUNSEN. — *Ann. Pharm.*, CXXXVIII, 292.
GAY-LUSSAC et THÉNARD. — *Recherches physico-chimiques*, I, 354.
JANOWSKI. — *Deutsch Chem. Gesell.*, VI, 226.
VIGIER. — *Bull. Soc. chim.* (1861), 7.

HYPOCHLORITE, CHLORATE, PERCHLORATE DE SOUDE.

BERTHELOT. — *Ann. de chim. et de phys.* [5], X, 377.
— *Ibidem.* XXVII, 214.
BIOT. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLIV, 45.
BÖTTGER. — *Ann. Pharm.*, LVII, 139.
GERNEZ. — *Comptes rendus*, LXVI, 853.
HOPFER DE L'ORME. — *Mag. pharm.*, XXXIII, 37.
JACOBSON. — *Pogg. Ann.*, CXIII, 418.

KREMERS. — *Pogg. Ann.*, XCVII, 4.
LABARRAQUE. — *Journ. chim. médic.*, II, 165.
MARBACH. — *Pogg. Ann.*, XCI, 482.
MAYER et SCHINDLER. — *Repert. für Pharm.*, XXXI, 1.
MILLON. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], VII, 326.
PENNY. — *Ann. Pharm.*, XXXVII, 203.
PHILLIPS. — *Phil. Mag.*, I, 376.
RAMMELSBERG. — *Pogg. Ann.*, XC, 15; XCIV, 412; XCIX, 481.
SCHLŒSING. — *Comptes rendus*, LXXIII, 1272.
SERULLAS. — *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLVI, 297.
SOUBEYRAN. — *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLVIII, 145.
WINKCLER. — *Jahrber. pr. Pharm.*, XVIII, 216.
WITTSTEIN. — *Repert. für Pharm.*, LXII, 216.

HYPOBROMITE, BROMATE DE SOUDE.

BALARD. — *Ann. de chim. et de phys.* [2], XXXVII, 337.
BERTHELOT. — *Ann. de chim. et de phys.* [5], XIII, 18.
FRITZCHE. — *Bull. de l'Acad. de Saint-Pétersbourg*, XV, 273.
GERLACH. — *Analyt. Zeitsch.*, VIII, 290.
HUFNER. — *Journ. pr. Chem.* [1], III, 1.
KREMERS. — *Pogg. Ann.*, XCVI, 64; XCVII, 5; XCIX, 271 et 443.
LÖWIG. — *Mag. Pharm.*, XXXIII, 6.
MARBACH. — *Pogg. Ann.*, XCIV, 412.
MARIGNAC. — *Ann. Min.* [5], XII, 61.
RAMMELSBERG. — *Pogg. Ann.*, LII, 85.

HYPOIODATE, IODATES, PERIODATES DE SOUDE.

BENCKISER. — *Ann. Pharm.*, XVII, 254.
BERTHELOT. — *Ann. de chim. et de phys.* [5], XIII, 20.
DITTE. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXI, 5.
FILHOL. — *Journ. de pharm.*, XXV, 440.
K. IHRE. — *On otneriodsyr Mätfvingskop* (1867).
KREMERS. — *Pogg. Ann.*, XCVII, 1 et 19.
LANGLOIS. — *Ann. de phys. et de chim.* [3], XXXIV, 259.
LAUTSCH. — *Journ. prakt. Chem.*, C, 65.
LIEBIG. — *Ann. Pharm.*, XXV, 440.
MAGNUS et AMMERMULLER. — *Pogg. Ann.*, XXVIII, 523; XLIV, 546; CXXXIX, 373.
MARIGNAC. — *Ann. des Mines* [5], XII, 68.
MICHAELIS et KŒTHE. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, VI, 999.
MILLON. — *Ann. de chim. et phys.* [3] IX, 418.
PENNY. — *Ann. Pharm.*, XXXVII, 202.
RAMMELSBERG. — *Pogg. Ann.*, XC, 13; CXXV, 147; CXXXIV, 373; CXXXIX, 308.
SERULLAS. — *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLIII, 125; XLV, 59.
ZINNO. — *N. Repert.*, XX, 449.
— *Chem. Centralblatt* (1871), 579.

SULFITE, BISULFITE, HYPOSULFITES, HYDROSULFITES DE SOUDE.

BAUMHAUER. — *Journ. prakt. Chem.*, CIV, 148.
DEBRAY. — *Comptes rendus*, LXVI, 194.
DIEHL. — *Jour. für prakt. Chem.*, LXXIX, 130.
ENDEMANN. — *Ann. Pharm.*, CXL, 337.
FAGET. — *Journ. pharm.*, XV, 333.
FIELD. — *Journ. Chem. Soc.* [2], I, 28.
FLECK. — *Dingler's Polyt. Journ.*, 166, 353.
DE FORCRAND. — *Comptes rendus*, XCVIII, 738.
GERLAND. — *Journ. prakt. Chem.* [2], IV, 132.
GERVEX. — *Comptes rendus*, LXIV, 606.
W. GIBBS. — *Silliman's Amer. Journ.*, XXXVII, 346.

A. Kopp. — *Bull. Soc. chim.*, IV, 451.
Kremers. — *Pogg. Ann.*, XCIV, 271; XCIX, 50.
Laudauer. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, II, 68.
A. Lentz. — *Ann. Pharm.*, XLVI, 235.
Letts. — *Dissertation*, Gottingue (1873).
Marignac. — *Ann. des Mines* [5], XII, 30.
Mitscherlich. — *Pogg. Ann.*, XII, 140.
Mulder. — *Scheikung Verhandel* (1864), 84.
Muspratt. — *Ann. Pharm.*, L, 268; LXIV, 240.
Parmentier et Amat. — *Comptes rendus*, 98, 735.
De la Provostaye. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], III, 358.
Rammelsberg. — *Pogg. Ann.*, LVI, 298; LXVII, 246; XCIV, 507.
Rudorff. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, V, 406.
Schaffner. — *Tech. Jahresbericht* (1869), 190.
Schiff. — *Ann. Pharm.*, CXIII, 187 et 350.
Schultz-Sellack. — *Journ. prakt. Chem.* [2], II, 459.
Schutzenbercer. — *Comptes rendus*, LXIX, 196.
De Sénarmont. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLI, 337.
W. Spring. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, VII, 1160.
Towsend et Walker. — *Polyt. Centralblatt* (1861), 1514.
Vauquelin. — *Ann. de chim.* XXIV, 264.
Walchner. — *Ann. Pharm.*, XLVI, 235.

SÉRIE THIONIQUE.

H. Bunte. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, VII, 646.
Fordos et Celis. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXVIII, 455.
Heeren. — *Pogg. Ann.*, VII, 76.
Kessler. — *Pogg. Ann.*, LXXIV, 249.
Kraut. — *Ann. Pharm.*, CXVII, 97.
C. Pape. — *Pogg. Ann.*, CXXV, 153.
Rathke. — *Journ. prakt. Chem.*, XCV, 13.
Scherer. — *Gel. Anz. d. Bayr. Akad.* (1859), 194.
Schiff. — *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CV, 239.
Sonstadt. — *Chem. News*, XXVI, 98.
Sprinc. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, VII, 1160.

SULFATES.

Baumhauer. — *Journ. prakt. Chem.*, CIV, 449.
Berthelot. — *Essai de mécanique chimique.*
Bolley. — *Ann. Pharm.*, LXXV, 241.
Boussingault. — *Comptes rendus*, LXXVIII, 593.
— *Ann. de chim. et de phys.* [4], XII, 427.
Brandes et Firnhaber. — *Br. Arch.*, VII, 151 et 173.
Brocke. — *Ann. Phil.*, XXIII, 21.
Caillet. — *Comptes rendus*, LXXV, 1271.
de Coppet. — *Bull. Soc. chim.*, XVII, 147.
— *Comptes rendus*, LXXIII, 1324; LXXVIII, 194 et 498; LXXIX, 167.
— *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXV, 542.
H. Debray. — *Comptes rendus*, LXVI, 194.
Dietzenbacher. — *Comptes rendus*, I, 126.
Faraday. — *N. Quart. Journ. of Science*, III, 223; XIX, 152.
Gay-Lussac. — *Ann. de chim., et de phys.*, XI, 312.
Cerlach. — *Analyt. Zeitsch.*, VIII, 287.
Cernez. — *Comptes rendus*, LX, 833; LXI, 71, 289 et 1847; LXXVIII, 283.
Craham. — *Phil. Mag.*, VI, 331.
— *N. Quart. Journ. of Science*, VI, 557.
Grenfell. — *Chem. News*, XXII, 87.
Hanamann. — *Pharm. Vierteljahre*, XIII, 7.
Hargreaves. — *Bull. Soc. chim.* (1873), 358.

H. Haw. — *Sill. Amer. Journ.* [2], XXIV, 232.
O. Henry et Soubeyran. — *Journ. de pharm.*, XI, 437.
Jeannel. — *Comptes rendus*, LXI, 412 ; LXII, 37.
Kemper et Kraut. — *Journ. für Landwirtsch.* (1855), 439.
J. Kolb. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], X, 121.
Kremers. — *Pogg. Ann.*, CII, 130.
Lecoq de Boisbaudran. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], IX, 173.
Lefebvre. — *Comptes rendus*, LXX, 684.
Lescœur. — *Comptes rendus*, LXXVIII, 1044.
Liverdsidge. — *Chem. News*, XXI, 52 ; XXII, 90, 97, 109, 265, 280.
Lœwel. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXIII, 334 ; XLIX, 32.
Marignac. — *Ann. des Mines* [5], XII, 43, 45, 47, 48.
— *N. Arch. ph. nat.*, XXXIX, 273.
Michel et Kraft. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLI, 471.
Mitscherlich. — *Pog. Ann.*, XII, 138.
E. Nicholson. — *Chem. News*, XXVI, 147.
O. Popp. — *Ann. Pharm.*, CLV, 348.
Quincke. — *Pogg. Ann.*, XII, 138.
Rammelsberg. — *Krystall. Chem.*, 83.
Ramon de Luna. — *Ann. Pharm.*, XCVI, 104.
H. Rose. — *Pogg. Ann.*, LXXXV, 443, 552.
Rüdorff. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, II, 68.
Scheele. — *Opusc.*, II, 176.
Scheurer-Kestner. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], I, 412.
Schiff. — *Ann. Pharm.*, CVI, 111 ; CVIII, 326 ; CX, 70 ; CXVIII, 365.
Schmidt. — *Pogg. Ann.*, CII, 130.
C. Schultz. — *Jahresbericht* (1868), 153.
Schultz-Sellack. — *Journ. prakt. Chem.* [2], II, 459.
Selmi. — *Journ. de pharm.*, VIII, 123.
— *Comptes rendus*, XXXIII, 10.
— *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXVII, 155 et 179.
Stammer. — *Pogg. Ann.*, LXXXII, 135.
Stromeyer. — *Ann. Pharm.*, CVII, 361, 372.
Terreil. — *Comptes rendus*, LX, 833 et 973.
Tomlinson. — *Chem. News*, XVIII, 2 ; XX, 277.
— *Phil. Mag.* [4], XL, 221, 224, 295.
Unger. — *Ann. Pharm.*, LXIII, 240.
Violette. — *Comptes rendus*, LX, 833, 973.
Wagner. — *Regesten der sodafabrik* (1866), 51.
Weyl. — *Pogg. Ann.*, CXXIII, 362.

SÉLÉNITES, SÉLÉNIATES. — TELLURITES, TELLURATES DE SOUDE.

Berzelius. — *Traité de chimie.*
Hauer. — *Wien. Akad. Ber.*, XXXIX, 299.
Mitscherlich. — *Pogg. Ann.*, XI, 325; XII, 138.
Muspratt. — *Ann. Pharm.*, LXX, 275.
Nilson. — *Bull. Soc. chim.*, XXI, 253.
Sacc. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXI, 119.
Topsoe. — *Solens Salte* (Kopenhagen, 1870), XVI.

AZOTITE DE SOUDE.

Etard. — *Bull. Soc. chim.*, XXVII, 434.
Fischer. — *Pogg. Ann.*, LXXIV, 115.
Fremy. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XV, 413.
Hampe. — *Ann. Pharm.*, CXXV, 336.
J. Lang. — *Pogg. Ann.*, CXVIII, 584.
Nicklès. — *Comptes rendus*, XXVII, 244.
Warington. — *Pharm. J. Trans.* [2], VII, 7.

AZOTATE DE SOUDE.

BLOXAM. — *Chem. News*, XX, 11.
BROOKE. — *Ann. phil.*, XXI, 452.
DE COPPET. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXIII, 366.
FRIEDEL. — *Bull. Soc. chim.*, XVII, 482.
GÉRARDIN. — *Ann. de chim.* [4], V, 12.
GRUNEBERG. — *Journ. prakt. Chem.*, LX, 172.
GUYARD. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, VII, 1039.
HANAMANN. — *Pharm. Vierteljahr.*, XIII, 10.
HAUER. — *Journ. prakt. Chem.*, XCVIII, 150.
KOPP. — *Ann. Pharm.*, XXXIV, 260.
KREMERS. — *Pogg. Ann.*, XCV, 110; XCVI, 62.
LOOSE. — *Pharm. Centr.* (1837), 505.
LYTE. — *Chem. News*, XIII, 64.
MAUMENÉ. — *Comptes rendus*, LVIII, 81.
L. MEYER. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, II, 68.
NORDENSKJÖLD. — *Pogg. Ann.*, CXXXVI, 212.
PAGE et KEIGHTLEY. — *Chem. Soc. Journ.* [2], X, 556.
PERSON. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXVII, 250.
POGGIALE. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], VIII, 469.
POHL. — *Wienn. Akad. Ber.*, VI, 600.
RAOULT. — *Ann. de chim. et de phys.* [5], I, 262.
RIVERO, — *Ann. des Mines*, VI, 596.
RÜDORFF. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, II, 68.
— *Pogg. Ann.*, CXXII, 337; CXLV, 607.
SCHAFFGOTSCH. — *Pogg. Ann.*, CII, 293 et 644.
SCHIFF. — *Ann. Pharm.*, CX, 75; CXVIII, 365.
SCHÖNBEIN. — *Journ. prakt. Chem.*, LXXXIV, 227.
SCHULTZ. — *Zeitsch. für Chem.* [2], V, 531.
DE SÉNARMONT. — *Comptes rendus*, XXXVIII, 105.
WINKELMANN. — *Pogg. Ann.*, CXLIX, 492.
WITSTEIN. — *Pharm. Viertelj.*, XII, 109.

HYPOPHOSPHITES DE SOUDE.

BERLANDT. — *Arch. Pharm.* [2], CXXII, 239.
ENGELHARDT. — *Zeitsch. Chem.* (1860), 437.
MARQUART. — *Arch. Pharm.* [2], XCV, 284.
RAMMELSBERG. — *Berlin. Akad. Ber.* (1872), 412.
TROMSDORFF. — *Arch. Pharm.* [2], XCIX, 388.
WURTZ. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XVI, 190.

PHOSPHITES DE SOUDE.

DULONG. — *Ann. de chim. et de phys.* [2], II, 141.
H. ROSE. — *Pogg. Ann.*, IX, 28.
A. WÜRTZ. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], VII, 35; XVI, 190.
ZIMMERMANN. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, VII, 290.

HYPOPHOSPHATES.

JOLY. — *Comptes rendus*, CI, 1059.
SALZER. — *Bull. Soc. Chim.*, XXIX, 506; XXXII, 125; XXXVIII, 180.
— *Liebig's Ann.*, CLXXXVII, 322; CXCIV, 28; CCXI, 1.

PHOSPHATES.

ANTHON. — *Repert.*, LIX, 338.
K.-J. BAYER. — *Journ. prakt. Chem.*, CVI, 501.
BERTHELOT et LOUGUININE. — *Ann. de chim. et de phys.* [5], IX, 23 et 33.
BOBLIQUE. — *Bull. Soc. Chim.*, V, 247.
P. BURCKARDT. — *Zeitsch. Chem.* [2], VI, 212.
CLARK. — *Edinburg Journ. of Science*, XIV, 311.
H. DEBRAY. — *Comptes rendus*, LXVI, 195.
FLEITMANN. — *Pogg. Ann.*, LXXVIII, 236, 354, 331.
FLEITMANN et HENNEBERG. — *Ann. Pharm.*, LXV, 307, 334.
FRESENIUS. — *Ann. Pharm.*, LXXXVI, 216; XLVIII, 115.
GERHARDT. — *Journ. de pharm.* [3], XII, 57.
GERLAND. — *Journ. prakt. Chem.* [2], IV, 132.
GRAHAM. — *Ann. de chim. et de phys.* [2], LVIII, 88.
HAIDINGER. — *Edinburg phil. Journ.*, VII, 314.
HEIDENHAIN et MEYER. — *Ann. Pharm.*, *Suppl.*, II, 157.
HORSTMANN. — *Ann. Pharm.*, *Suppl.* VIII, 125.
JAMIESON. — *Ann. Pharm.*, LXI, 63.
JEAN. — *Comptes rendus*, LXVI, 801 et 918.
KOPP. — *Ann. Pharm.*, XCIII, 129.
LEGRAND. — *Ann. de chim. et de phys.* [2], LIX, 423.
MALAGUTI. — *Comptes rendus*, XV, 229.
MARCHAND. — *Journ. prakt. Chem.*, XLVI, 172; LIX, 129.
MITSCHERLICH. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXIII, 391.
MULLER. — *Journ. prakt. Chem.*, XCV, 52.
NEUSTADTL. — *Techn. Jahresbericht* (1861), 197.
PAGENSTECHER. — *Répert.*, LXXII, 318.
PERSON. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXVII, 250.
PFAUNDLER. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, IV, 773.
POGGIALE. — *Journ. de Pharm.* [3], XLIV, 273.
RAMMELSBERG. — *Journ. prakt. Chem.*, XCIV, 237.
H. ROSE. — *Pogg. Ann.*, LXXIV, 575.
RUDORFF. — *Pogg. Ann.*, CXXII, 327.
H. SCHIFF. — *Ann. Pharm.*, CX, 70; CXII, 88; CXIII, 197.
SCHWARZENBERG. — *Ann. Pharm.*, LXV, 140.
DE SÉNARMONT. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXIII, 391.
H. STRUVE. — *Journ. prakt. Chem.*, LXXIX, 350.
THOMSON. — *Ann. Phil.*, XXVI, 381.
UELSMANN. — *Arch. Pharm.* [2], XCIX, 143.
WAY. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, V, 301.

ARSÉNITES, ARSÉNIATES DE SOUDE.

BERZELIUS. — *Traité de chimie.*
GMELIN. — *Handbuch der Chemie.*
SCHIFF. — *Ann. der Chem. u. Parm.*, CXII, 88.

BORATES DE SOUDE.

BENEDIKT. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, VII, 402.
BERTHELOT. — *Essai de mécanique chimique*, II, 222.
BLOXAM. — *Chem. Soc. Quart. Journ.*, XII, 177; XIV, 143.
P. BOLLEY. — *Ann. Pharm.*, LXVIII, 122.
P. BURCKHARD. — *Zeitsch. Chem.* [2], VI, 212.
DITSCHEINER. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, VII, 402.
DRAGENDORFF. — *Chem. Centr.* (1861), 872.
GAY-LUSSAC. — *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLIX, 323.
GERNEZ. — *Comptes rendus*, LXXVIII, 68.
JACQUEZ. — *Comptes rendus*, LXXV, 1040.
JEAN. — *Bull. Soc. Chim.* [2], X, 336.

Joulin. — *Bull. Soc. chim.* [2], XIX, 344.
Karsten. — *Philos. der Chemie* (Berlin, 1843), 59.
A. Knopp. — *Ann. Pharm.*, CLVII, 363; CLIX, 36.
Laurent. — *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXVII, 218.
— *Ann. Pharm.*, LXXVI, 260.
Lunge. — *Dingler's Polyt. Journ.*, CLXXXI, 370.
Mallard. — *Comptes rendus*, LXXV, 472.
Mulder. — *Scheikung Verhandel* (1864), 144.
Payen. — *Journ. chim. méd.*, III, 594.
Poggiale. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], VIII, 467.
H. Rose. — *Pogg. Ann.*, LXXX, 269.
G. Rose. — *Berlin Akad. Ber.* (1869), 129, 450.
Schweizer. — *Ann. Pharm.*, LXXVI, 267.
De Sénarmont. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], XLI, 336.
Stolba. — *Journ. prakt. Chem.*, XCVII, 503.
Stromeyer. — *Ann. Pharm.*, C, 93.
Tate. — *Chem. Soc. Quart. Journ.*, XII, 160.
Tomlinson. — *Chem. News*, XVIII, 2.
Tscherniak. — *Wienn. Akad. Ber.* [2], LVII, 641.
Tunnermann. — *Kastn. Arch.*, XX, 8.
Wunder. — *Progr. der Gewerbeschule zu Chemnitz* (1870).

CARBONATES.

Anthon. — *Chem. Centralblatt* (1861), 629.
Balmani. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, V, 121.
Berthelot. — *Essai de mécanique chimique*, II, 229.
Berthelot et Isloway. — *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXIX, 231.
Berzelius. — *Pogg. Ann.*, XVI, 434.
E. Biltz. — *Ann. Pharm.* [2], CXL, 183.
Boulouvard. — *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 341.
P. Burckardt. — *Jahresbericht* (1870), 157.
Cailletet. — *Comptes rendus*, LXXV, 1271.
Clapham. — *Tech. Jahresbericht* (1870), 176.
De Coppet. — *Annales de chim. et de phys.* [4], XXIII, 366; XXIV, 545.
H. Debray. — *Comptes rendus*, LXVI, 194.
Demondésir. — *Comptes rendus*, CIV, 1102 et 1505.
Despretz. — *Ann. de phys. et de chim.* [2], LXX, 5.
— *Comptes rendus*, V, 19.
O. L. Erdman. — *Journ. pr. Chem.*, LXIX, 127.
Favre et Valson. — *Comptes rendus*, LXXVII, 159.
Fordos et Gélis. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XVIII, 86.
Gay-Lussac. — *Ann. de chim. et de phys.* [2], VIII, 99.
Gerlach. — *Analyt. Zeitsch.*, VIII, 279. *Jahresbericht* (1859), 48.
Hager. — *Pharm. Centralblatt*, XI, 42.
Haidinger. — *Pogg. Ann.*, V, 367.
Hargreaves. — *Chem. News*, XV, 219, 232.
R. Hermann. — *Journ. prakt. Chem.*, XXVI, 312.
Hoff. — *Répert.*, XXV, 396.
Jacquelain. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXII, 205.
E. Joffre. — *Bull. de la Soc. chim.*, XI, 102.
Kessler. — *Bull. de la Soc. chim.*, VIII, 299.
Kolb. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], VII, 118; VIII, 135; X, 106.
E. Kopp. — *Bull. Soc. Chim.*, V, 207; XXI, 431.
— *Comptes rendus*, LXI, 560 et 791.
— *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLIII, 81.
Kreuzberg. — *Kastn. Arch.*, XVI, 223; XVII, 253.
Kuhlmann. — *Ann. de pharm.*, XXXVIII, 42.
Laurent. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXVI, 348.
Legrand. — *Ann. de chim. et de phys.* [2], LIII, 423.
Lœwel. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXIII, 388; XLIV, 327,
Mallard. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXVIII, 86.

Margueritte. — *Comptes rendus*, XLIII, 50.
Marignac. — *Ann. des Mines* [5], XII, 55.
L. Meyer. — *Ann. Pharm., Suppl.*, II, 170.
Mitscherlich. — *Pogg. Ann.*, XXXII, 303.
Mohr. — *Ann. Pharm.*, XIX, 15; XXIX, 268.
Mond. — *Chem. News* (1867), 176; (1868), 461.
Mulder. — *Scheikund Verhandel* (1864), 129.
Payen. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLIII, 233, 488.
Pelouze. — *Comptes rendus*, XLVIII, 68.
— *Ann. de chim. et de phys.* [4], VII, 283.
Persoz. — *Pogg. Ann.*, XXXII. 363.
Poggiale. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], VIII, 468.
Quincke. — *Pogg. Ann.*, CXXXVIII, 141.
Rammelsberg. — *Neue Forschungen in der Kryst. Chem.* (1857), 75.
Rivèro. — *Ann. de chim. et de phys.* [2], XXIX, 110.
H. Rose. — *Pogg. Ann.*, XXXIV, 158.
Rüdorff. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, II, 68; *Pogg. Ann.*, CXII, 327.
Schabus. — *Krystallgestatt*, 97.
Schaffner. — *Techn. Jahresbericht* (1868), 185.
Scheerer. — *Ann. Pharm.*, CXVI, 134.
Scheurer. — *Rép. chim. appliquée* (1862), 231.
— *Bull. de la Soc. chim.*, I, 169; II, 475; VII, 207; IX, 419; XIV, 119.
Scheurer-Kestner. — *Comptes rendus*, LXI, 560, 640; LXXV, 1184.
— *Ann. de chim. et de phys.* [4], I, 412; XI, 220.
Schickendantz. — *Ann. Pharm.*, CLV, 359.
Schiff. — *Ann. Pharm.*, CVIII, 326.
Schindler. — *Mag. Pharm.*, XXXIII, 14, 26.
Schlœsing et Rolland. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], XIV, 5.
De Sénarmont. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLI, 336.
L. Smith. — *Chem. News*, XXIII, 270.
Solvay. — *Bull. Soc. chim.*, XIX, 479.
Stromeyer. — *Ann. Pharm.*, CVII, 133, 366.
Stolba. — *Journ. prakt. Chem.*, XCVII, 503.
Thomsen. — *Dingler's Polyt. Journ.*, XIX, 341, 479.
Thomson. — *Ann. Phil.*, XXVI, 443.
Tomlinson. — *Chem. News*, XVIII, 2.
A. Vogel. — *Journ. prakt. Chem.*, XXV, 320.
Wallace. — *Chem. News*, XXVII, 205.
Watson. — *Phil. Mag.*, XII, 130.
Weldon. — *Mechanic Magaz.* (1866), 150.
Winckler. — *Mag. Pharm.*, XIX, 15.

SILICATES.

Ammon. — *Silikate der Alkalien und Erden* (Köln, 1862), 12.
Bloxam. — *Chem. Soc. Quart. Journ.*, XIV, 143.
Buchner. — *Dingler's Polyt. Journ.*, CXLIII, 45.
Ebell. — *Dingler's Polyt. Journ.*, CCXXVIII, 165.
Forchammer. — *Pogg. Ann.*, XXXV, 343.
Fritzsche. — *Pogg. Ann.*, XLIII, 145.
W. Heintz. — *Arch. Pharm.* [2], CXLVI, I.
Hermann. — *Journ. prakt. Chem.*, XII, 294.
Liebig. — *Ann. Pharm.*, CII, 101.
Lielegg. — *Dingler's Polyt. Journ.*, CLIII, 49.
Mallard. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXVIII, 86.
R. Meyer. — *Dingler's Polyt. Journ.*, CCXXVII, 283.
Ordway. — *Sill. Amer. Journ.* [2], XXXII, 157; XXXIII, 34; XXXV, 193.
Th. Petersen. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, V, 409.
Scheerer. — *Ann. Pharm.*, CXVI, 129.
— *Journ. prakt. Chem.*, XCI, 427.
Scheurer-Kestner. — *Comptes rendus*, LXXII, 767.
— *épert. chim. appl.*, V, 150.

Seleznew. — *Deutsch. Chem. Gesell.*, XV, 1191.
Walcker. — *N. Quart. Journ. of Science*, III, 371.

RECHERCHE ET DOSAGE DU SODIUM.

Frésénius. — *Traité d'analyse chimique.*
Gerhardt et Ghancel. — *Précis d'analyse chimique.*
Grandeau. — *Traité d'analyse des matières agricoles.*
Mohr. — *Traité d'analyse chimique à l'aide des liqueurs titrées*
Rivot. — *Docimasie.*
H. Rose. — *Traité complet de chimie analytique.*

TABLE DES MATIÈRES

SODIUM.

COMBINAISONS DU SODIUM AVEC LES MÉTALLOIDES.

COMBINAISONS DU SODIUM AVEC LE CHLORE, LE BROME, L'IODE, LE FLUOR.

COMBINAISONS DU SODIUM AVEC LE SOUFRE, LE SÉLÉNIUM ET LE TELLURE.

COMBINAISONS DU SODIUM AVEC L'AZOTE, LE PHOSPHORE ET L'ARSENIC.

SELS OXYGÉNÉS DE SOUDE.

RECHERCHE ET DOSAGE DU SODIUM.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

12774. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.